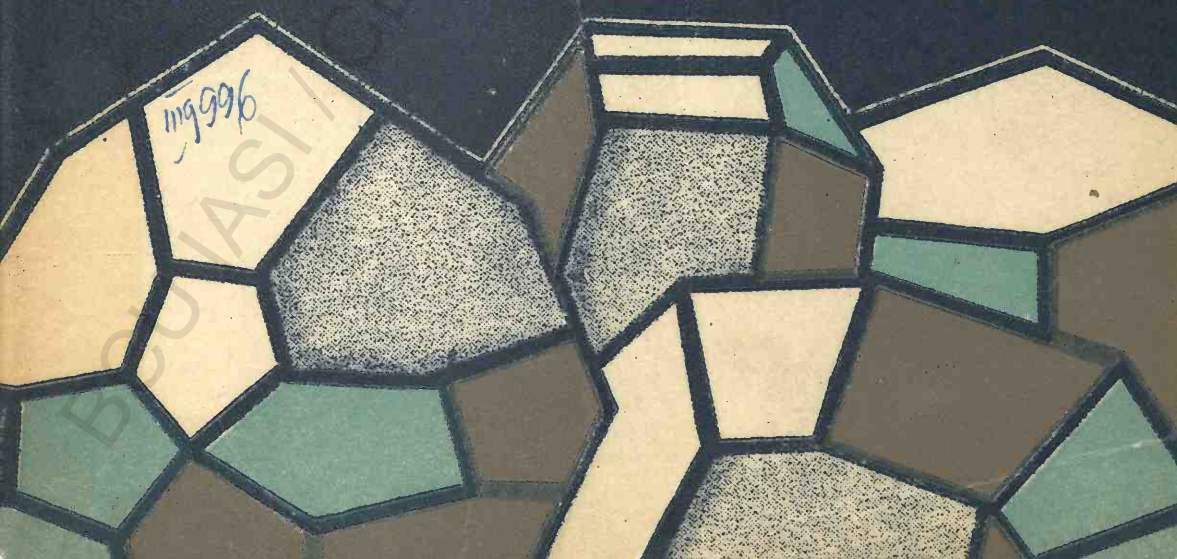
9996

Marin Secläman

INTRODUCERE ÎN TERMODINAMICA SISTEMELOR ȘI PROCESELOR MINERALE



119996

BIBLIOTECA CENTRALĂ

INTRODUCERE ÎN TERMODINAMICA SISTEMELOR
ȘI
PROCESELOR MINERALE

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

MARIN ŞECLĂMAN

INTRODUCERE ÎN TERMODINAMICA SISTEMELOR ŞI PROCESELOR MINERALE

214160
B.C.U. - IASI

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA
Bucureşti, 1981

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I. 36.002
Bibliotecа de Geologie-Geografie
T. III 9996

Introduction to the thermodynamics of minerals systems and proceses

Введение в термодинамику минеральных систем и процессов

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA
R 79717, București, Calea Victoriei nr. 125

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CUPRINS

Prefață 9

Cuvînt înainte 11

I. NOȚIUNI INTRODUCTIVE

1. Noțiunile de sistem, parametri și proces 13
2. Enunțul principiilor termodinamicii 14
3. Noțiunile de sisteme minerale și procese minerale 18
4. Metoda termodinamică de cercetare a sistemelor și proceselor minerale . . 19
5. Principiul moderației 22

II. PRINCIPALELE PROPRIETĂȚI TERMODINAMICE ALE MINERALELOR

1. Volumul 23
2. Capacitățile calorice 27
3. Entalpia 30
3.1. Definiția și caracteristici 30
3.2. Entalpia de formare a mineralelor 33
4. Entropia 34
4.1. Definiție 34
4.2. Relația dintre entropie, temperatură, presiune și volum 36
4.3. Entropiile absolute ale mineralelor 38
4.4. Entropia de formare a mineralelor 41
5. Energia liberă 42
5.1. Definiții 42
5.2. Relația dintre energia liberă și presiune. Fugacitatea mineralelor gazoase 42
5.3. Relația dintre energia liberă și temperatură 44
5.4. Relația dintre energia liberă și suprafața de separație a mineralului . . . 45
5.5. Relația dintre energia liberă și poziția fazei în cîmpul gravitațional . . . 47
5.6. Energia liberă de formare a mineralelor 48

III. PROPRIETĂȚI TERMODINAMICE ALE SOLUȚIILOR MINERALE

1. Caracteristici generale ale soluțiilor minerale 50
2. Mărimi parțial molare 52
3. Soluții minerale ideale și reale (sau neideale) 53
4. Entropia soluțiilor minerale 54
5. Potențialul chimic 55
6. Variația potențialului chimic cu T și P 57
7. Activitatea componenților 58

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

8. Energia liberă a soluțiilor minerale 60
9. Forța motrice a miscibilității. Condiția de echilibru în soluții 62
10. Repartiția de echilibru a componenților în fazele minerale coexistente . . 64
11. Repartiția de echilibru a componenților, ca geotermometru al sistemelor minerale 67
12. Solubilitatea substanțelor minerale funcție de temperatură 68
13. Influența presiunii asupra miscibilității mineralelor 70
14. Influența stressului asupra solubilității solidelor în fluide 71
15. Influența suprafeței de separație solid-fluid asupra solubilității 72
16. Aspecte ale solubilității gazelor în apă 73
17. Solubilitatea mineralelor solide în apă 74

IV. GRADIENȚII ENERGIEI LIBERE ÎN SISTEMELE GEOLOGICE

1. Definirea gradientului energetic 75
2. Gradientul energetic și mecanismul transportului spontan 76
3. Relația dintre gradienții de concentrație și gradienții potențialului chimic. 78
4. Gradienții orizontali ai potențialului mecanic. Implicații geologice 79
5. Factorii geologici ai gradienților verticali 81
6. Gradienții energetici verticali 84
7. Echilibrul gravitațional în sistemele geologice 87
8. Echilibrul gravitațional în soluțiile minerale 89

V. ECHILIBRELE DE FAZĂ ÎN SISTEMELE MINERALE ETEROGENE

1. Definirea echilibrului de faze 91
2. Regula fazelor 92
3. Regula fazelor mineralogice 94
4. Ecuația lui Clapeyron 95
5. Diagrama de echilibru termo-baric a fazelor 97
6. Determinarea temperaturii de echilibru a fazelor prin metoda termodinamică 98
7. Determinarea presiunii de echilibru a fazelor 101
8. Relația dintre temperatura de echilibru a fazelor și concentrație 102
9. Adîncimea de echilibru a fazelor minerale în spațiul geologic 104

VI. CÎTEVA PROCESE MINERALE EXAMINATE PRIN METODA TERMODINAMICII

1 Vaporizarea 107
1.1. Vaporizarea lichidelor monocomponente 107
1.2. Vaporizarea unei soluții lichide 109
2. Transformări solid $\rightleftharpoons$ solid 111
3. Reacțiile de hidratare-deshidratare 112
3.1. Considerații generale 112
3.2. Condiția $T - P$ a deshidratării, cînd $P_{H_2O} = P_{fluid} = P_{solid}$ 114
3.3. Condiția $T - P$ a deshidratării cînd P_{solid} este variabil și P_{H_2O} este constant 117
3.4. Deshidratarea în condițiile cînd $P_{H_2O} < P_{fluid}$ 118
3.5. Adîncimea de stabilitate a mineralelor hidratate 119

4. Topirea mineralelor și rocilor 119
4.1. Variația temperaturii de topire cu presiunea 119
4.2. Influența stressului 120
4.3. Topirea agregatelor minerale polifazice 121
4.4. Influența apei asupra temperaturii de topire a rocilor și mineralelor 123
4.5. Condiția geologică de topire a rocilor 125
5. Efectul caloric al transformărilor minerale 127

VII. ELEMENTE DE CINETICĂ A TRANSFORMĂRILOR DE FAZĂ ÎN SISTEMELE MINERALE

1. Considerații generale 132
2. Viteza de difuzie 133
3. Viteza de germinare a fazelor noi 135
4. Efectul cinetic al căldurii de transformare 138
5. Influența temperaturii asupra vitezei de transformare 139
6. Influența presiunii 142
7. Alți factori cinetici 144

Bibliografie 146

Contents 149

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

PREFAȚĂ

Autorul cărții de față este petrograf. Ca student a audiat un curs despre bazele fizico-chimice ale petrologiei, rămînînd adînc impresionat de tratarea termodinamică a problemelor petrologiei. A reușit să-și desăvîrșească singur pregătirea în această direcție, selectînd subiectele care se pretează în mod deosebit la rezolvarea problemelor geologice.

Gîndirea termodinamică nu presupune cunoașterea structurii sistemelor, dar permite unele concluzii plecînd de la principii foarte generale. Datorită acumulării de informații privind proprietățile termice ale mineralelor, termodinamica este în măsură să urmărească mersul reacțiilor în sisteme naturale complexe. Autorul apreciază importanța calculelor termodinamice pentru a prevedea transformările ce pot avea loc prin modificarea condițiilor în care se găsesc sistemele minerale.

Un capitol al cărții este consacrat traducerii factorilor geologiei în limbajul termodinamicii. Este modul în care autorul își aduce contribuția sa la stimularea interesului geologilor pentru abordarea pe această cale a problemelor din specialitatea lui, subliniată și prin exemple judicios alese.

În domenii esențiale ale geologiei observația este completată cu experimentul. Acesta a devenit forța motrice a progresului. Petrologia modernă este în bună parte o creație a experimentului adaptat problematicii acesteia. Interpretarea datelor experimentale nu poate fi însă fructuoasă fără familiarizarea cu fundamentele termodinamicii. Astfel cartea de față răspunde și necesității de a ușura accesul la literatura vastă a petrologiei experimentale, înglobînd și studiile asupra formării zăcămintelor de minerale utile.

Îmi exprim satisfacția că tînăra generație de geologi își însușește cu încetul pregătirea necesară și în alte discipline, pentru a controla rezolvarea problemelor multidisciplinare.

Îmi place să sper că lucrarea Introducere în termodinamica sistemelor și proceselor minerale *se va bucura de interesul pe care îl așteptăm datorită importanței subiectului și originalității tratării.*

Acad. DAN GIUȘCĂ

CUVÎNT ÎNAINTE

Ştiinţele geologice care abordează sistemele minerale sub diferite unghiuri — în special mineralogia, petrologia, geochimia şi zăcămintele de minereuri — au avansat mult în ultimul timp în înţelegerea legităţilor care guvernează lumea minerală. În bună parte, progresul se datoreşte folosirii unor metode de observaţie din ce în ce mai rafinate şi a metodei experimentale, aceasta din urmă fiind mult utilizată în ultimii douăzeci de ani. Dar progresul teoretic propriu-zis se datoreşte fără îndoială şi faptului că alături de metodele specifice şi-a făcut loc metoda termodinamică. În momentul de faţă, nici un tratat de petrologie sau geochimie nu se mai poate dispensa de logica şi relaţiile termodinamicii.

Pătrunderea termodinamicii în disciplinele geologice este relativ tîrzie. Pe de o parte, explicaţia se datoreşte unui oarecare scepticism al geologilor privitor la utilizarea principiilor termodinamicii la sistemele minerale, scepticism care nu este lipsit întru totul de temei. Trebuie avut în vedere că geologia se ocupă cu sisteme minerale formate cel mai adesea cu mult timp în urmă şi în condiţii diferite de acelea în care sînt conservate în prezent. Stările sub care se păstrează ele sînt de regulă metastabile şi atunci se ridică firesc problema dacă termodinamica — ştiinţă prin excelenţă a echilibrelor — poate fi aplicată în cazul de faţă. În capitolul I şi în cel final se dă un răspuns mai pe larg acestei probleme. Aici subliniem doar că termodinamica nu numai că este aplicabilă, dar fără ajutorul ei este discutabil dacă am putea deosebi stările metastabile de cele stabile, indiferent de faptul dacă asociaţiile minerale la care ne referim sînt vechi sau noi.

Pe de altă parte, limbajul matematic al termodinamicii s-a dovedit a fi o piedică greu de trecut pentru mulţi cercetători ai disciplinelor geologice. Din fericire, principiile, noţiunile şi relaţiile termodinamice pot fi redate şi în forme mai accesibile, evitîndu-se un aparat matematic prea dificil.

Autorul — fiind el însuşi geolog şi un autodidact în termodinamică — s-a străduit să apropie pe cît posibil deducţiile matematice de modul de a gîndi al unui naturalist. Tocmai de aceea, în multe cazuri nu s-a ţinut prea mult seama de cerinţele limbajului matematic, scopul fiind punerea în lumină a semnificaţiilor fizice ale noţiunilor şi relaţiilor.

Aşa cum arată titlul, lucrarea de faţă nu este o termodinamică teoretică exhuastivă; ea selectează — după concepţia personală a autorului — cîteva dintre noţiunile şi relaţiile termodinamicii care sînt sau ar putea fi utilizate în studiul asociaţiilor naturale de minerale. Mai de-

grabă ea trebuie privită ca o punte de legătură pusă între lumea naturalistă a geologilor şi termodinamică. Geologii înşişi sînt cei mai în măsură să aprecieze dacă scopul a fost atins sau nu.

Pentru întocmirea cărţii, autorul a consultat mai multe manuale şi tratate de termodinamică, chimie fizică, termochimie, termotehnică, geochimie şi petrologie, publicate în limbile română, engleză, rusă şi franceză, care nu sînt citate la bibliografie. Referinţele bibliografice cuprind exclusiv lucrările din care au fost extrase grafice, tabele cu constante termodinamice etc. Se recomandă în mod deosebit tuturor celor interesaţi să consulte două dintre tratatele cu largă deschidere spre punctele de joncţiune între ştiinţele geologice şi termodinamică. Este vorba de *Chemical equilibria in the earth* — a autorilor Broecker şi Oversby, editată în 1971 de McGraw-Hill Book Company, New York, şi de lucrarea *Thermodynamique de base pour minéralogistes, pétrographes et géologues* a autorilor Raymond Kern şi Alain Weisbrod — Edit. Masson et C^ie^, Paris, 1964.

AUTORUL

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I

NOȚIUNI INTRODUCTIVE

1. Noțiunile de sistem, parametri și proces

Un corp sau un ansamblu de corpuri aflate în interacțiune, care se izolează imaginar de mediul înconjurător, se numește sistem. Sistemele macroscopice, cu care se ocupă termodinamica, sînt alcătuite dintr-un mare număr de particule (atom, ioni sau molecule) și ele pot fi omogene sau eterogene. Omogene sînt acele sisteme în interiorul cărora proprietățile chimice și fizice rămîn constante sau variază continuu cînd se trece de la un loc la altul. În aceste sisteme nu există suprafețe de separație, care să despartă între ele părți ale sistemului cu proprietăți diferite. Cristalele, lichidele și gazele chimic pure, precum și soluțiile acestora sînt exemple de sisteme omogene. În contrast, sistemele eterogene sînt formate din corpuri cu proprietăți distincte, separate între ele prin suprafețe de discontinuitate. Rocile sau minereurile poliminerale, de exemplu, sînt sisteme eterogene. În astfel de sisteme, există două sau mai multe corpuri omogene, care se numesc faze. Se subînțelege că fazele sînt delimitate între ele prin suprafețe de separație și deci trecerea de la o fază la alta în interiorul sistemului eterogen face ca una sau mai multe proprietăți ale sistemului să varieze în salt. Fazele dintr-un sistem eterogen sînt fie diferite stări de organizare ale uneia și aceleiași substanțe (apă lichidă-gheață-vapori de apă; cuarț-tridimit-sticlă de silice etc.), fie substanțe chimic diferite (cuarț-feldspat potasic-apă, vapori etc.). Fiecare din substanțele chimic omogene ce intră în alcătuirea sistemelor, care poate fi izolată din sistem și poate exista în stare izolată timp îndelungat, se numește component al sistemului. De exemplu, în sistemul alcătuit din gheață și apă lichidă există un singur component, respectiv H_2O (și nu ionii H^+ și O^{2-}, pentru că ei nu pot exista de sine stătători în afara sistemului). În sistemul omogen format din soluția de NaCl și apă, componenții sînt doar doi, respectiv H_2O și NaCl (ionii Na^+ și Cl^-, deși sînt substanțe diferite, nu pot fi, totuși, considerați componenți în sens termodinamic, deoarece nu pot exista ca substanțe separate). După numărul componenților, atît sistemele omogene, cît și cele eterogene pot fi mono- sau policomponente.

Toți factorii macroscopici care caracterizează un sistem și raporturile acestuia față de mediul înconjurător se numesc parametri ai sistemului (volum, temperatură, concentrație, presiune etc.) și ei pot fi interni sau externi. În parametrii externi intră toate mărimile determinate de poziția sistemelor exterioare (care nu intră în sistemul considerat). Așa este volu-

mul sistemului, intensitatea unui cîmp de forțe etc. Parametrii interni sînt acele mărimi determinate de mișcarea în ansamblu și de distribuția în spațiu a particulelor ce compun sistemul, cum ar fi presiunea, temperatura, densitatea, energia internă etc. Dintr-un alt punct de vedere, putem vorbi de parametri intensivi și extensivi. Primii nu depind de masa sau de numărul particulelor din sistem, ca de exemplu presiunea, temperatura, densitatea etc. Parametrii extensivi (sau aditivi) depind de masa sistemului, cum ar fi volumul, energia internă, entropia etc.

Totalitatea parametrilor independenți determină starea sistemului, iar acei parametri care nu depind de istoria anterioară a sistemului și sînt în întregime determinați de starea sistemului la momentul dat se numesc funcții de stare. Starea sistemului se numește statică, dacă parametrii lui nu variază cu timpul. Dacă, în afara constanței parametrilor, în sistem nu există nici un fel de flux staționar, datorat vreunei surse exterioare, atunci sistemul se află în stare de echilibru termodinamic, iar parametrii care caracterizează sistemul aflat la echilibru se numesc parametri termodinamici. De reținut că starea de echilibru termodinamic este starea de maximă stabilitate a sistemului și ea arată că în sistem dispare orice tendință internă de schimbare a proprietăților macroscopice. Totuși, echilibrul termodinamic presupune doar un repaus macroscopic și nu unul microscopic, căci particulele constituente pot fi într-o necontenită mișcare.

Schimbarea stării sistemului se numește proces. În timpul procesului, unul din parametri poate rămîne constant, ca de exemplu volumul (proces izocor), temperatura (proces izoterm), entropia (proces izoentropic) etc. Procesul în timpul căruia sistemul nu primește și nici nu cedează energie sub formă de căldură se numește proces adiabatic (în decursul procesului adiabatic, sistemul poate să cedeze sau să primească energia sub o altă formă, respectiv ca lucru mecanic). Dacă sistemul nu schimbă cu exteriorul nici substanță și nici energie, el se numește sistem izolat.

În termodinamică se face distincție între două feluri de procese: reversibile și ireversibile. Primele sînt acele procese care admit revenirea de la sine a sistemului în starea inițială, fără ca în mediul înconjurător să rămînă vreo schimbare macroscopică. În caz contrar, procesul este ireversibil. Procesul termodinamic în care sistemul trece printr-o serie continuă de stări de echilibru se numește proces de echilibru.

2. Enunțul principiilor termodinamicii

Termodinamica este întemeiată pe trei principii care, în ordinea gradului lor de generalitate (și chiar al descoperirii lor), sînt denumite principiul întîi, al doilea și al treilea.

Primul principiu al termodinamicii este un postulat și el poate fi formulat în mai multe feluri. Însă toate formulările pot deriva logic una din alta. Una din aceste formulări este legea conservării energiei aplicată la sistemele macroscopice: în orice sistem izolat, conținutul total de energie internă se păstrează constant. Cu alte cuvinte, dacă într-un sistem izolat,

în decursul unui proces oarecare dispare energie de un anumit fel, în locul ei apare o altă formă de energie, în cantitate riguros echivalentă cu prima. În cazul cînd sistemul intră în interacțiune energetică cu exteriorul, cedînd sau primind energie, atunci se schimbă energia internă a sistemului de la starea inițială U_1 la starea finală U_2. Primul principiu afirmă că energia internă este o funcție de stare, adică variația :

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

nu depinde de calea prin care se trece de la starea inițială la cea finală. Să presupunem că trecerea de la starea U_1 la starea U_2 a constat într-un schimb energetic între sistem și mediu sub formă de căldură și lucru mecanic. Conform legii conservării energiei,

$$\Delta U = Q - L.$$

Această relație constituie una din cele mai frecvente exprimări matematice ale primului principiu, fiind numită ecuația primului principiu. Ea poate fi exprimată și sub forma diferențială,

$$\mathrm{d}U = \partial Q - \partial L,$$

dacă se referă la variații energetice infinit mici. Ambele trebuie citite astfel : variația energiei interne a sistemului este egală cu căldura primită de sistem (Q sau ∂Q) minus lucrul mecanic efectuat de sistem asupra mediului înconjurător (L sau ∂L). În general, energia primită sau cedată de sistem sub formă de lucru mecanic poate fi calculată cu ajutorul a două mărimi : una este factorul de intensitate, respectiv I, care arată intensitatea acțiunii, iar cealaltă este factorul de capacitate (Y), care indică amplitudinea acțiunii :

$$\partial L = I\mathrm{d}Y,$$

iar dacă factorul I rămîne constant,

$$L = I\Delta Y.$$

Adesea, dar nu întotdeauna, lucrul mecanic este legat de variația de volum a sistemului și, în acest caz, lucrul mecanic este egal cu produsul dintre presiune (factorul de intensitate) și variația de volum a sistemului (factorul de capacitate) :

$$\partial L = P\mathrm{d}V, \text{ iar dacă } P \text{ este constant,}$$

$$L = P\Delta V.$$

În acest caz, ecuația primului principiu apare deseori sub o formă particulară :

$$\mathrm{d}U = Q - P\mathrm{d}V \text{ sau : } \Delta U = \int_1^2 \partial Q - \int_{V_1}^{V_2} P\mathrm{d}V.$$

Spre deosebire de energia internă, căldura și lucrul mecanic nu sînt funcții de stare, deoarece mărimile acestora din urmă depind de căile prin care se trece de la o stare la alta. De aceea, cantitățile foarte mici de căldură și lucru mecanic sînt notate în termodinamică cu simbolul diferențialelor parțiale ∂Q și ∂L, spre a le deosebi de variațiile foarte mici ale funcțiilor de stare, care sînt redate prin simbolurile diferențialelor totale, ca de exemplu dU, dT, dP etc.

Din ecuația primului principiu, rezultă numeroase consecințe. Aici atragem doar atenția asupra posibilităților de evaluare a căldurii, Q, care apare în decursul diverselor procese. Astfel, din ecuația primului principiu rezultă că:

$$\partial Q = dU + \partial L \text{ sau: } Q = \Delta U + L.$$

În particular, cînd lucrul mecanic este de expansiune,

$$\partial Q = dU + PdV,$$

iar dacă procesul este izocor,

$$Q = \Delta U.$$

Observăm, deci, că dacă unui sistem i se adaugă căldura, o parte din aceasta contribuie la creșterea energiei interne a sistemului, iar restul este transformată în lucru mecanic. (Dacă sistemul nu efectuează lucru mecanic, căldura primită este egală cu variația energiei interne.)

Principiul al doilea arată sensul și limita pînă la care se pot desfășura procesele spontane (adică acele procese care pot decurge de la sine) într-un sistem sau într-un ansamblu de sisteme, fără a se cheltui un lucru mecanic din afară. Și aici există mai multe formulări, care se referă la diferite condiții ale proceselor. De pildă, pentru procesele care constau dintr-un transfer de căldură, pe baza experienței milenare a omenirii, se postulează că, spontan, căldura poate trece numai de la un corp (sau o parte a sistemului) care are o temperatură mai înaltă, la un corp (sau o parte a sistemului) care are o temperatură mai joasă; cînd temperaturile se egalează, procesul se oprește. Tot astfel, dacă două vase comunicante conțin un gaz oarecare, poate să aibă loc o trecere spontană a gazului numai din vasul în care presiunea gazului este mai mare spre vasul cu presiune mai mică, procesul încetînd la egalarea presiunilor. În aceste două cazuri, temperatura și presiunea sînt parametrii intensivi ai sistemului și respectiv factorii de intensitate ai procesului, ei fiind aceia care ne arată posibilitatea desfășurării spontane a procesului. De aceea, principiul al doilea se poate formula și mai general astfel: Desfășurarea spontană a proceselor de interacțiune a diferitelor sisteme termodinamice sau a diferitelor părți ale unui sistem este posibilă numai în sensul egalării factorului de intensitate; în clipa cînd egalarea s-a produs, procesul spontan încetează.

Există și alte criterii după care putem aprecia posibilitatea și sensul proceselor spontane. Cel mai general este criteriul entropic. Astfel, principiul al doilea afirmă că în sistemele izolate pot decurge spontan numai

procesele care conduc la creșterea entropiei, iar procesul încetează în momentul cînd sistemul ajunge la starea cu entropia maximă pentru condițiile date.

Noțiunea de entropie este concepută de termodinamică drept o mărime dependentă exclusiv de starea sistemului și deci este o funcție de stare, ca și energia internă, temperatura etc. Fără să explice semnificația fizică a acestei mărimi, termodinamica afirmă doar că entropia este acea funcție de stare S, care, în procesele reversibile (de echilibru) crește ori de cîte ori sistemul primește căldură. De pildă, dacă sistemul primește o cantitate infinit mică de căldură Q, creșterea dS de entropie va fi:

$$dS = \frac{\partial Q}{T},$$

unde T este temperatura la care are loc transferul de căldură. Evident, dacă procesul este izoterm,

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q_T}{T},$$

unde Q_T este întreaga cantitate de căldură primită de sistem în decursul procesului izoterm, iar S_2 și S_1 sînt entropiile sistemului în stările finale și inițiale. (Din aceste relații se vede că aceeași cantitate de căldură poate genera o creștere mai mare sau mai mică a entropiei, în funcție de temperatura absolută T la care are loc procesul.)

Din relația de mai sus, rezultă:

$$\partial Q = T dS,$$

adică energia calorică Q primită sau cedată de sistem este egală cu produsul dintre temperatură și variația entropiei sistemului.

Combinînd acum această relație cu ecuația primului principiu obținem:

$$dU = \partial Q - \partial L = T dS - \partial L,$$

aceasta fiind ecuația fundamentală a termodinamicii, căci ea leagă între ele cele două funcții de stare fundamentale: energie internă și entropia.

Cel de-al treilea principiu al termodinamicii reprezintă baza estimării cantitative a entropiei. Deși entropia este dependentă de căldura cedată sau primită de sistem, ea nu este, totuși, o formă de energie. Potrivit mecanicii statistice, această importantă funcție de stare este o măsură a gradului de dezordine internă a sistemelor macroscopice, dezordine generată în esență de agitația termică a particulelor constituente. Pe măsură ce crește temperatura sistemului, crește dezordinea sa internă și implicit entropia acestuia. Invers, scăderea temperaturii determină scăderea entropiei sistemului. Cel de al treilea principiu al termodinamicii

afirmă că această scădere tinde spre zero, pe măsură ce temperatura se apropie de zero grade absolut (0°K). În consecință, potrivit principiului al treilea, la $T = 0$°K entropia cristalelor perfecte este nulă, aceasta fiind baza teoretică a calculului entropiilor absolute ale diferitelor substanțe pure.

3. Noțiunile de sisteme minerale și procese minerale

Prin „sisteme minerale" înțelegem totalitatea substanțelor minerale, în condițiile lor de interacțiune naturală. Aceste sisteme sînt diferite sub aspectul compoziției, structurii lor interne și a ordinului de mărime. Astfel, sistemele minerale omogene din punct de vedere chimic, separate de restul mediului prin suprafețe de discontinuitate, constituie „fazele minerale". Acestea pot fi monocomponente sau policomponente. Însă, indiferent de compoziția lor, fazele minerale apar fragmentate în sisteme individuale, cum ar fi de exemplu cristalele (granulele) fazelor minerale solide, picăturile fazelor lichide etc. Fragmentarea fazelor în cristale, picături etc. le asigură un anumit grad de dispersare și de amestec reciproc. Dispersarea reciprocă a două sau mai multor faze minerale generează „asociațiile de minerale", cunoscute sub termenul general de „roci". De aceea, rocile, în sensul lor cel mai general și poate cel mai exact ar putea fi definit ca fiind „fazele minerale în starea lor de dispersie naturală". Această stare de dispersie adeseori conferă rocii aspectul unui amestec mecanic de două sau mai multe faze minerale.

Desigur, de cele mai multe ori, roca este un sistem mai complex decît o simplă fază minerală, însă și ea, la rîndul său, intră ca parte componentă a altor sisteme minerale, mai complexe, ca de exemplu „asociațiile naturale de roci" (sau așa-numitele complexe petrografice), iar acestea din urmă sînt părți constituente ale scoarței terestre — sistem mineral cu un grad de complexitate și mai avansat. Partea solidă a planetei, împreună cu atmosfera și hidrosfera, reprezintă de fapt totalitatea sistemelor minerale terestre în interacțiunea lor naturală. De aceea, globul terestru însuși este în primul rînd un sistem mineral deosebit de complex.

Geologia, prin științele sale particulare, ca mineralogia, petrografia, stratigrafia și tectonica, urmărește să dea o imagine cît mai exactă despre tipurile, configurațiile și pozițiile relative ale diverselor sisteme minerale. Scopul ultim al geologiei nu este însă inventarierea sistemelor minerale, oricît ar fi ea de precisă și exhaustivă, ci de a înțelege legitățile care dirijează procesele lumii minerale în succesiunea lor naturală. În modul cel mai larg, am putea defini procesul mineral ca fiind mișcarea în general a sistemelor de pe planetă, dar de primă importanță pentru geologie este modificarea naturală a compoziției, configurațiilor și pozițiilor relative ale sistemului mineral. Modificarea compoziției sistemului mineral se realizează prin schimbarea numărului și (sau) calității fazelor constituente. Aici concură trei grupe de procese:

a) Schimbarea compoziției chimice a fazelor, ca urmare a modificării concentrației componenților, fără reacții chimice. Procesul apare ca o preluare de către o fază a unor componenți în stare de soluție (o solubilizare) sau, invers o eliminare, ca urmare a unei exsoluții. Cele două laturi

opuse ale acestui proces apar ca un „amestec" și „dezamestec" al componenților minerali. [Prin „amestec" înțelegem aici nu amestecul mecanic al fazelor, ci amestecul chimic, respectiv „solubilizarea chimică".] Amestecul tinde spre o reducere a numărului de faze și o complicare a chimismului fazelor, pe cînd dezamestecul tinde să diversifice fazele și să le purifice.

b) Transformările de fază în sistemele minerale, respectiv : transformările polimorfe (solid $\rightleftharpoons$ solid), topirea și cristalizarea din topituri (solid $\rightleftharpoons$ lichid), transformările solid $\rightleftharpoons$ vapori, transformările lichid $\rightleftharpoons$ vapori.

c) Reacțiile chimice dintre substanțele minerale, a căror consecință poate fi creșterea sau micșorarea numărului de faze.

În afara proceselor care afectează compoziția fazelor, în sistemele minerale se produc o serie de alte procese, care conduc la modificarea configurației și pozițiilor relative ale părților componente ale sistemului. Schimbarea formei și dimensiunii cristalelor dintr-un sistem mineral, modificarea gradului de dispersie a fazelor dintr-o rocă, modificarea poziției spațiale a cristalelor, rocilor, complexelor petrografice etc. reprezintă schimbări configurative sau structurale. În sistemele minerale complexe, cum ar fi rocile sau camerele magmatice, procesele „elementare" enumerate mai sus apar deseori într-o strînsă conexiune, alcătuind un tot procesual cu particularități distincte. Acțiunea combinată a lor în aceste sisteme este denumită, de către geologi, „proces petrogenetic", avîndu-se în vedere că efectul lor ultim este realizarea unei roci cu o compoziție minerală nouă sau cu o structură (configurație) nouă.

4. Metoda termodinamică de cercetare a sistemelor și proceselor minerale

În acord cu principiile termodinamicii, toate procesele naturale anorganice decurg spontan (de la sine) spre o stare care să confere sistemului o maximă stabilitate în condițiile date. De aici rezultă că determinarea sensului unui proces mineral se reduce la problema simplă de a găsi un criteriu de a preciza starea de maximă stabilitate a sistemului mineral. În funcție de condițiile în care se găsesc sistemele și de natura sistemelor, criteriile pot fi multe, însă cel cu largă aplicabilitate în studiul sistemelor minerale este acela bazat pe energia liberă. Conform acestui criteriu, în condiții izoterme, procesele spontane se desfășoară în sensul micșorării energiei libere a sistemului. În capitolul următor, se va arăta că există două funcții de stare, ambele denumite energii libere : energia liberă a lui Helmnoltz, notată cu simbolul F, și energia liberă a lui Gibbs (sau entalpia liberă), notată cu simbolul G. Dacă sistemul se găsește în condiții izoterme și izocore (T = constant, V = constant), sensul procesului mineral este spre micșorarea energiei libere F, iar dacă sistemul este izoterm și izobar (T = constant, P = constant), sensul este spre micșorarea energiei libere G.

Noțiunea de energie liberă oferă posibilitatea de a da o formă explicită așa-numitei forțe motrice a procesului mineral, adică acea tendință internă a sistemului în virtutea căruia sistemul trece de la o stare la alta.

Astfel, forța motrice este însăși pierderea de energie liberă a sistemului, în eventualitatea că acesta ar trece de la starea inițială, cu G_1 (sau F_1), la starea finală, cu G_2 (sau F_2), mărimea acestei forțe motrice fiind diferența;

$$\Delta G = G_2 - G_1 < 0$$

sau:

$$\Delta F = F_2 - F_1 < 0.$$

În același timp, energia liberă oferă un criteriu comod și precis pentru a defini stările stabile, metastabile și stările de echilibru. Fie, de exemplu, două stări (1) și (2) ale unei substanțe minerale, care se deosebesc între ele prin structura internă (ca, de exemplu, calcitul și aragonitul) și care, în aceleași condiții de temperatură și presiune, au energii libere diferite. Dacă $G_2 < G_1$, însemnează că starea (2) este mai stabilă decît starea (1). Presupunînd acum că în afară de stările (1) și (2) nu mai sînt posibile și alte stări, se poate spune că starea (2) este stabilă, iar (1) este instabilă. Formularea generală este următoarea: În condiții definite de temperatură și presiune, starea stabilă este aceea care posedă cea mai mică energie liberă. Această stare nu poate trece de la sine într-o alta, pentru că procesul ar decurge în sensul creșterii energiei libere. În schimb, stările cu energii libere mai mari pot trece de la sine în alte stări cu energii libere mai mici. Totuși, trebuie subliniat că în lumea minerală se întîlnesc deseori stări care, deși posedă un surplus de energie liberă, au o viteză de transformare extrem de înceată sau nulă. Ele se numesc stări metastabile și se pot conserva uneori chiar și într-un timp geologic apreciabil. Ca stări metastabile ale sistemelor minerale, în condițiile obișnuite de temperatură și presiune, pot fi citate: diamantul, aragonitul, sticlele vulcanice, rocile eclogitice etc. Persistența stărilor metastabile în lumea sistemelor minerale conferă acestei lumi o tendință continuă spre transformare și oferă, în același timp, elementele de reper pentru reconstituirea proceselor minerale, în succesiunea lor istorică.

Dacă în condiții speciale $G_2 = G_1$, stările (1) și (2) sînt la fel de stabile. În acest caz spunem că cele două stări sînt la echilibru. Schimbarea infinit mică a condiției într-un anumit sens poate atrage după sine o creștere relativă a energiei libere a uneia dintre stări și echilibrul se perturbă.

Deoarece la echilibru $G_2 = G_1$, însemnează că forța motrice de trecere a unei stări în alta este nulă ($\Delta G = 0$). De aceea, condiția de echilibru a stărilor mai poate fi definită și ca fiind acea condiție la care forța motrice a transformării este zero.

Desigur, stabilitatea unei stări se poate preciza numai în raport cu anumite condiții. De pildă, noi putem spune că în condițiile temperaturii și presiunii camerei calcitul este mai stabil decît aragonitul, pe considerentul că primul are o energie liberă mai mică. Însă în alte condiții, ca de exemplu la presiuni foarte înalte, raporturile de stabilitate se inversează. În același timp, putem vorbi de o stabilitate termobarică a calcitului, în condițiile camerei, și de o instabilitate chimică a acestuia într-un mediu de acid clorhidric.

S-a spus deja mai înainte că, în afara energiilor libere, termodinamica oferă și alte criterii de apreciere a sensului proceselor minerale spontane. De mare importanță teoretică (mai puțin practică) este criteriul entropic. Astfel, în cazul sistemelor izolate (cu energie internă constantă și cu volum constant), sensul proceselor spontane este spre creșterea entropiei. Starea cea mai stabilă este, deci, aceea care asigură entropia maximă în condițiile date și ea corespunde, de fapt, la starea (sau configurația) de maximă dezordine a sistemului mineral. La o astfel de stare, orice parametru intensiv, ca temperatura, presiunea etc., trebuie să aibă aceeași valoare în oricare parte a sistemului izolat. De aceea, se mai poate spune că procesele spontane din sistemele izolate tind spre uniformizarea parametrilor intensivi în interiorul sistemelor, căci numai astfel se poate asigura o creștere a entropiei. [Că uniformizarea parametrilor intensivi conduce la creșterea entropiei, se poate demonstra pe baza următorului exemplu: Să presupunem că avem un sistem mineral, izolat de restul mediului, alcătuit din două corpuri A și B, cu temperaturi diferite ($T_A > T_B$). Așa cum știm din experiență, în acest sistem se va iniția spontan un transfer de căldură Q de la corpul A, cu temperatură mai mare, la corpul B, cu temperatură mai mică. Pierderea căldurii Q de către corpul A atrage după sine micșorarea entropiei acestuia egală cu $-Q/T_A$. În același timp, cîștigul de către corpul B a cantității de căldură Q conduce la creșterea entropiei sale cu mărimea $+Q/T_B$. (Aici se presupune că ambele corpuri A și B sînt extrem de mari, astfel încît pierderea sau cîștigul de căldură Q nu influențează practic temperaturile inițiale T_A și T_B ale corpurilor.) Dat fiind că $T_A > T_B$, înseamnă că, în valoarea absolută,

$$\left[\frac{Q}{T_A}\right] > \left[\frac{Q}{T_B}\right]$$

și deci variația totală a entropiei sistemului, în decursul transferului de căldură de la A la B, este pozitivă:

$$\Delta S_{\text{proces}} = \frac{-Q}{T_A} + \frac{Q}{T_B} > 0.\]$$

Condiția ca un sistem mineral să fie izolat este greu de îndeplinit în condiții naturale. Aproape fără excepție, desfășurarea unui proces în astfel de sisteme presupune un schimb de energie cu celelalte sisteme exterioare. Acesta e motivul pentru care sensul procesului care are loc într-un sistem limitat, ca de exemplu un cristal, o rocă, o cameră magmatică etc., nu poate fi apreciat numai cu ajutorul entropiei sistemului considerat. Creșterea entropiei ar putea fi sesizată numai dacă am lua în considerație entropia pe ansamblu a tuturor sistemelor în care a avut loc interacțiunea energetică, ceea ce este adesea imposibil. În schimb, criteriul energiei libere este mai comod, avînd în vedere că el se limitează la urmărirea exclusivă a sistemului care ne interesează, fără să acordăm vreo atenție deosebită mediului înconjurător.

5. Principiul moderației

În acord cu cele afirmate în paragraful anterior, un sistem mineral poate suferi transformări spontane numai dacă o parte sau toate fazele constituente sînt instabile. Realizarea condiției de instabilitate (sau dezechilibru) este urmarea schimbării condițiilor externe. De aceea, transformarea trebuie privită ca un proces de adaptare a sistemului mineral la noile condiții impuse de mediu.

În particular, sensul adaptării este dat de așa-numitul „principiu al moderației" sau „principiul frînării" lui Le Châtelier. De pildă, dacă echilibrul este deranjat de scăderea izobară a temperaturii, în sistem se vor declanșa procese exoterme, care tind să se opună factorului perturbant (al răcirii) și invers, la creșterea temperaturii se declanșează procese endoterme. Și într-un sens și în celălalt, procesele declanșate în sistem tind să modereze variația de temperatură. Tot astfel, dacă dezechilibrul este datorat modificării izoterme a presiunii, în sistem se produc transformări însoțite de creșteri ale volumului (dacă presiunea scade) sau de micșorare a acestuia, dacă presiunea crește.

Evident, principiul moderației nu intră în dezacord cu afirmația anterioară după care sensul transformării este de a duce sistemul mineral la stări cu energii libere mai mici. Procesele endoterme, care însoțesc creșterea de temperatură, conduc la formarea stărilor cu entropii mai mari, asigurîndu-se astfel o scădere mai rapidă a energiei libere. În cazul invers, scăderile izobare de temperatură duc la creșterea energiei libere a sistemelor, proporțional cu entropia, însă, dacă în sistem au loc efecte exoterme, se realizează stări cu entropii mai mici, oferind astfel posibilitatea creșterii mai încete a energiei libere. Tot astfel, variația izotermă a presiunii atrage după sine modificarea energiei libere proporțional cu volumul sistemului. Comprimarea sistemului, la creșterea presiunii, determină o creștere mai lentă a energiei libere, iar dilatarea sistemului, la scăderea presiunii, determină o scădere mai rapidă a energiei libere. De aceea, principiul moderației este, de fapt, o expresie particulară a legității, deja amintite, conform căreia sistemul perturbat din starea sa de echilibru de un factor oarecare tinde să-și realizeze configurația care să-i asigure cea mai mică energie liberă în noile condiții. (De pildă, starea cu cea mai mare entropie, la creșterea temperaturii, sau cu cea mai mare densitate, a creșterea presiunii.)

II

PRINCIPALELE PROPRIETĂȚI TERMODINAMICE ALE MINERALELOR

În capitolul anterior s-a arătat că noțiunea de energie liberă este o unealtă teoretică de mare eficacitate în prospectarea tendințelor interne ale sistemelor minerale, oferindu-ne mijlocul comod și practic de a face distincție între sensurile posibile ale proceselor de cele imposibile. În prezentul capitol vor fi trecute în revistă acele proprietăți termodinamice care ajută la determinarea energiilor libere ale mineralelor pure, la diverse condiții de temperatură și presiune. Aceste proprietăți ajutătoare sînt: volumul, capacitățile calorice, entalpia și entropia.

1. Volumul

Volumul pe care îl are un mineral în condiții fizice date este o proprietate extensivă, depinzînd de masa acestuia. Pînă în prezent, masele diverselor minerale care intră în alcătuirea planetei sînt cunoscute doar cu o vagă aproximație și de aceea volumul total al fiecărui mineral terestru este deocamdată neprecizat. Însă, pentru problemele curente ale termodinamicii interesează nu atît volumul total, cît volumul molar, pe care în continuare îl vom nota cu litera V. Această mărime este definită de ecuația:

$$V = \frac{M}{\rho},$$

în care:

M = masa molară a mineralului (adică masa elementelor care intră în formula chimică a mineralului, exprimată în grame);

ρ = densitatea mineralului (adică masa unui cm^3 de substanță minerală).

Din relația de mai sus se vede că, la aceeași masă molară, volumul molar descrește pe măsură ce crește densitatea mineralului. (Deci, dacă există mai multe minerale izochimice, mineralul cu densitatea cea mai mică va avea volumul molar cel mai mare și invers.) În tabelul nr. 1 sînt prezentate densitățile și volumele molare ale cîtorva minerale izochimice, pentru a se ilustra relațiile inverse dintre aceste mărimi.

Pentru o masă minerală, alcătuită din n moli, volumul corespunzător va fi notat cu litera v şi deci :

$$v = \frac{nM}{\rho}.$$

(Dacă se referă la numărul total de moli ai mineralului dat de pe planetă, mărimea v exprimă volumul total al mineralului, însă, aşa cum s-a spus, această mărime este încă nedeterminată.)

Tabelul nr. 1

Densitatea, greutatea moleculară şi volumul molar al cîtorva minerale, la T = 25°C şi P = 1 bar

Mineralul	Formula	Densitatea (g/cm^3)	Greutatea moleculară (grame)	Volumul (cm^3)
Tridimit	SiO_2	2,265	60,09	26,53
Cristobalit	SiO_2	2,334	60,09	25,74
Cuarţ	SiO_2	2,648	60,09	22,69
Coesit	SiO_2	2,911	60,09	20,64
Stishovit	SiO_2	4,287	60,09	14,02
Calcit	$CaCO_3$	2,712	100,09	36,94
Aragonit	$CaCO_3$	2,930	100,09	34,16
Andaluzit	Al_2SiO_5	3,144	162,05	51,54
Sillimanit	Al_2SiO_5	3,247	162,05	49,91
Disten	Al_2SiO_5	3,674	162,05	44,11
Anatas	TiO_2	3,899	79,90	20,49
Brookit	TiO_2	4,123	79,90	19,38
Rutil	TiO_2	4,250	79,90	18,80

Volumul molar, V, al unui mineral oarecare este dependent de condiţiile exterioare, în special de temperatură şi presiune. Variaţia volumului cu temperatura T şi presiunea P poate fi redată prin următoarea ecuaţie generală :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

La presiune constantă, variaţia volumului cu temperatura este :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha V \text{ sau : } \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha,$$

în care α este coeficientul de dilatare izobară a mineralului pe care, în cele ce urmează, îl vom denumi simplu „coeficient de dilatare".

La temperatură constantă, variaţia cu presiunea a volumului molar este :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\beta V,$$

unde β este coeficientul de comprimare izobară a volumului, sau, mai simplu, „coeficient de comprimare". (Semnul minus arată că volumul se micșorează cu creșterea presiunii.)

Folosind acum coeficienții α și β, variația volumului cu T și P mai poate fi scrisă și astfel:

$$dV = \alpha V dT - \beta V dP.$$

Această ecuație arată că temperatura și presiunea acționează asupra volumelor molare în sensuri inverse. [Deoarece pe planeta noastră mineralele pot fi supuse la variații mari de temperatură și presiune, acestea pot atrage după sine modificări apreciabile ale volumelor molare. Însă, dacă T și P cresc simultan, efectele lor asupra volumelor se pot compensa. Totuși, pentru a determina variația de volum, în acest caz, este necesar să cunoaștem cît mai exact coeficienții α și β.]

În principiu, la o temperatură oarecare T, volumul mineralului va fi:

$$V_T = V_0 + \int_{T_0}^{T} \alpha V dT,$$

însă, în multe probleme practice, putem considera coeficientul α ca fiind constant în intervalul dintre T_0 și T; în acest caz, putem folosi relația aproximativă:

$$V_T = V_0[1 + \alpha(T - T_0)],$$

în care V_T este volumul molar la temperatura T, iar V_0 este volumul mineralului la temperatura inițială T_0. (Evident, aici s-a presupus că presiunea la T este egală cu cea de la T_0.)

Corespunzător, putem spune că, în condiții izoterme, la orice presiune P, volumul mineralului va fi:

$$V_P = V_0 - \int_{P_0}^{P} \beta dP,$$

sau:

$$V_P = V_0[1 - \beta(P - P_0)],$$

în care V_P este volumul la presiunea P, iar V_0 este volumul la presiunea inițială, P_0.

Pentru mineralele solide și lichide, coeficienții α și β sînt în general mici. De exemplu, la grafit și diamant, cei doi coeficienți sînt: $\alpha_g = 25 \times 10^{-6}\text{cm}^3/\text{grad}$, $\alpha_d = 4 \times 10^{-6}\text{cm}^3/\text{grad}$, $\beta_g = 30 \times 10^{-7}\text{cm}^3/\text{atm}$ și $\beta_d = 2 \times 10^{-7}\text{cm}^3/\text{atm}$. În consecință, pentru astfel de minerale, variațiile termice de ordinul a sutelor de grade, precum și variațiile de presiune de ordinul chiar a miilor de atmosfere nu determină variații sensibile ale volumelor. În schimb, în cazul fazelor minerale gazoase, coeficienții α și β sînt incomparabil mai mari. Gazele rarefiate, care se comportă ase-

mănător cu gazele ideale, au cei mai mari coeficienți de compresabilitate și dilatare:

$$\alpha = \frac{1}{T} \text{ și } \beta = \frac{1}{P}.$$

Pentru un gaz rarefiat, dependența volumului de T și P este dată de ecuația de stare a gazelor ideale:

$$PV = RT,$$

de unde:

$$V = \frac{RT}{P},$$

în care R este constanta universală a gazelor ideale, egală cu 1,967 cal/grad·mol = 82 cm³·atm/grad·mol = 0,848 kgm/grad·mol. [Dînd presiunea în atmosfere și temperatura în grade, volumul gazului ideal, exprimat în cm³, va fi:

$$V = \frac{RT}{P} \cdot 41{,}3,$$

unde cifra 41,3 este coeficientul de transformare a unităților de lucru (atm·cm³) în calorii. Menținînd aceste unități de măsură, în condițiile standard de $P = 1$ atm și $T = 298{,}15°K = 25°C$, volumul molar al oricărui gaz ideal, ca și al oricărui gaz real rarefiat, este același:

$$V = \frac{RT}{P} = \frac{R \cdot 298,\ 15}{1} \cdot 41{,}3 = 24465{,}0 \text{ cm}^3.]$$

Pentru gazele reale, care se abat de la comportarea gazelor ideale, în locul ecuației de stare de mai sus se pot folosi ecuații similare, în care se introduc termeni de corecție. Una dintre acestea este ecuația Van der Waals:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT.$$

Aici, termenul a/V^2 este o corecție a presiunii; el ia în considerație atracția reciprocă a moleculelor din gaz, atracție care la gazele ideale este considerată nulă. Constanta b este corecția de volum, care ia în considerație volumul propriu al moleculelor. (La gazele ideale, moleculele sînt considerate puncte și deci volumul lor propriu este egal cu zero.) Constantele de corecție a și b depind de natura chimică a gazului, cum se vede din tabelul nr. 2.

Prin corecția Van der Waals, care se introduce în ecuația de stare a gazelor reale, volumul molar calculat al diferitelor gaze din natură se apropie uneori destul de mult de valorile experimentale. Totuși, dacă gazele se găsesc la presiuni relativ mici și temperaturi mari, ele sînt aproximativ ideale și volumul calculat după ecuația $V = RT/P$ este uneori mai apropiat de volumul experimental, decît acela dedus pe baza ecuației lui Van der Waals (vezi tabelul nr. 3).

Tabelul nr. 2

Constantele de corecție a și b ale citorva gaze

Gazul	a (atm·cm⁶/mol²)	b (cm³/mol)
H_2O	$5,46 \cdot 10^6$	30,05
CO_2	$3,6 \cdot 10^6$	31,8
O_2	$1,36 \cdot 10^6$	31,8
SO_2	$6,7 \cdot 10^6$	56,8
CH_4	$2,26 \cdot 10^6$	42,8

Tabelul nr. 3

Volumul molar al vaporilor de apă, exprimat în litri

Condițiile		V gaz ideal	V după ecuația Van der Waals	V experimental
Presiunea	Temperatura			
1	120	32,69	32,55	32,32
1	600	72,60	72,56	72,56
1	1 000	105,86	105,84	105,84
100	400	0,5597	0,4828	0,4760
100	600	0,7260	0,6786	0,6896
100	1 000	1,0586	1,0372	1,0519
200	400	0,2799	0,1858	0,1795
200	600	0,3630	0,3139	0,3270
200	1 000	0,5293	0,5087	0,5239

2. Capacitățile calorice

Capacitatea calorică a unui mineral este raportul dintre cantitatea de căldură pe care o primește sau o cedează mineralul și variația corespunzătoare a temperaturii:

$$C = \frac{\partial Q}{\mathrm{d}T},$$

unde C este capacitatea calorică, ∂Q este cantitatea infinit mică de căldură primită sau cedată de mineral, iar $\mathrm{d}T$ este variația corespunzătoare de temperatură. Practic, C exprimă cantitatea de căldură necesară unui corp pentru a-și mări temperatura cu 1 grad, iar ca unitate de măsură a capacității calorice se ia cal/grad (caloria, unitatea de măsură a căldurii, este cantitatea de căldură necesară pentru a ridica temperatura unui gram de apă de la 14,5°C la 15,5°C).

Capacitatea calorică este dependentă de masa mineralului, adică ea crește proporțional cu cantitatea de substanță. De aceea, este absolut necesar să precizăm masa la care ne referim. Capacitatea calorică a unui

gram de substanță minerală se numește capacitate calorică specifică sau căldura specifică și se notează cu c.

Capacitatea calorică a unui mol de substanță este capacitatea molară și se notează cu C. Notînd greutatea unui mol cu M, vom avea:

$$C = M \cdot c.$$

(În cele ce urmează, dacă nu se fac mențiuni speciale, ne vom referi numai la capacitățile calorice molare.)

Pentru aceeași cantitate de substanță, capacitatea calorică a unui mineral este dependentă de condițiile exterioare. Prin urmare, precizarea condițiilor la care se referă capacitatea calorică se impune ca necesară. În practică se folosesc, de obicei, capacitățile calorice la volum constant, notate cu simbolul C_v și la presiune constantă, notate cu C_p.

Capacitatea calorică C_v, numită și capacitatea izocoră, este mai mică decît C_p (capacitatea izobară). În general, diferența dintre cele două capacități este:

$$C_p - C_v = \frac{VT\alpha^2}{\beta},$$

unde α și β sînt coeficienții de dilatare și compresibilitate. De aici rezultă că numai în cazurile excepționale, și anume cînd $\alpha = 0$, diferența $C_p - C_v$ este egală cu zero. (Așa este de exemplu cazul apei la 4°C cînd densitatea acesteia este maximă și α schimbă semnul; la 4°C diferența dintre C_p și C_v la apă este deci egală cu 0.)

La gazele ideale, $\alpha = \frac{1}{T}$, iar $\beta = \frac{1}{P}$. Introducînd aceste valori în formula de mai sus, pentru gazele ideale obținem:

$$C_p - C_v = R = 1{,}987 \text{ cal/grad} \cdot \text{mol}.$$

La mineralele cristalizate, diferența $C_p - C_v$ nu este prea mare. În mod obișnuit,

$$C_p - C_v < 0{,}5 \text{ n cal/mol},$$

unde n este numărul atomilor din formula mineralului cristalizat.

Capacitățile calorice ale tuturor substanțelor sînt funcție de temperatură. Astfel, la 0°K, capacitățile calorice sînt nule; în apropiere de 0°K ele sînt extrem de mici și cresc cu temperatura, însă creșterea nu este nelimitată. În intervalul de la 0° la 100 °K, creșterea este de regulă rapidă pentru toate substanțele. (Cea mai rapidă creștere se remarcă la substanțele alcătuite din atomi grei, pe cînd la substanțele alcătuite din atomi mai ușori, creșterea capacității calorice cu temperatura este mai lentă.) Începînd de la aproximativ 100°K, creșterea capacității calorice cu T devine din ce în ce mai lentă, tinzînd spre o constantă (fig. 1). Această

constantă desemnează capacitatea calorică maximă a substanței minerale și ea este dată de următoarea relație aproximativă :

$$C_{v_{maxim}} = 3\ \mathrm{Rn} = 5{,}9\ \mathrm{n\ cal/mol},$$

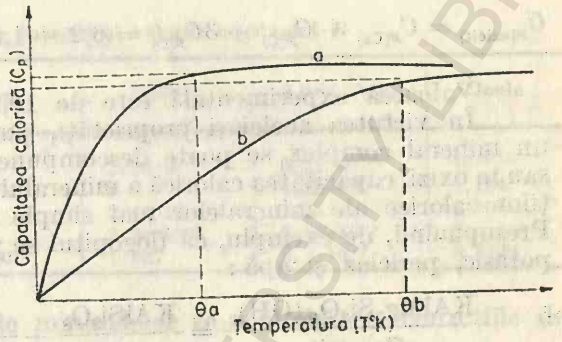


Fig. 1. — Variația capacității calorice cu temperatura : curba a — substanțe alcătuite din atomi grei ; curba b — substanțe alcătuite din atomi ușori (θ_a și θ_b sînt temperaturile Debye ale celor două tipuri de substanțe).

iar dacă ne referim la capacitatea izobară,

$$C_{P_{maxim}} = 6{,}2\ \mathrm{n\ cal/mol}$$

(unde n = numărul atomilor din formula chimică a substanței).

Temperatura la care C_v și C_p ating 90% din valoarea lor maximă pentru substanța dată este denumită temperatura Debye și se notează cu θ. (Evident, nu toate mineralele au aceeași temperatură Debye. Media temperaturii θ pentru mineralele din scoarța terestră este dată în figura 2, alături de capacitățile calorice ale cîtorva substanțe relativ simple.)

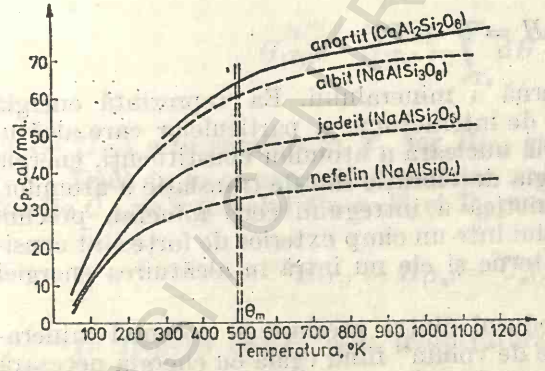


Fig. 2. — Capacitatea calorică a cîtorva minerale la diverse temperaturi (θ_m = temperatura medie Debye a principalelor minerale din scoarța terestră).

La temperaturi $T > \theta$, practic fiecărei temperaturi îi corespunde o anumită valoare C_v sau C_p. În aceste condiții, pentru unul și același mineral, putem vorbi totuși de capacități calorice medii, în intervale termice bine definite. Valorile medii se notează de obicei cu $\bar{C}_v$ și $\bar{C}_p$, spre a le deosebi de valorile reale C_v și C_p. În schimb, la temperaturi $T > \theta$, valorile C_v și C_p ale diverselor minerale sînt practic constante. [Procesele minerale din aceste domenii termice sînt politrope (C = const.).]

La temperaturi obişnuite şi cu atît mai mult la temperaturi $T > \theta$, capacitatea calorică a unui mineral complex din punct de vedere chimic poate fi aproximată ca fiind egală cu suma capacităţilor calorice ale elementelor componente. De pildă, la 25°C, capacitatea calorică C_p a calcitului poate fi calculată astfel:

$$C_{p(\text{calcit})} = C_{p(\text{Ca})} + C_{p(\text{C})} + 3C_{p(\text{O})} = 6{,}2 + 1{,}8 - 12{,}0 = 20{,}0 \text{ cal/grad, mol.}$$

Valoarea experimentală este de 19,6 cal/grad, mol.

În virtutea aceleiaşi proprietăţi, putem spune că dacă, teoretic, un mineral complex se poate descompune în alte minerale mai simple sau în oxizi, capacitatea calorică a mineralului este egală cu suma capacităţilor calorice ale mineralelor mai simple sau ale oxizilor componenţi. Presupunînd, de exemplu, că flogopitul se poate descompune în feldspat potasic, periclaz şi apă:

$$\underset{\text{flogopit}}{KAlMg_3Si_3O_{10}(OH)_2} = \underset{\text{ortoză}}{KAlSi_3O_8} + \underset{\text{periclaz}}{3MgO} + \underset{\text{apă(vapori)}}{H_2O},$$

se poate spune:

$$C_{(\text{flogopit})} = C_{(\text{ortoză})} + 3C_{(\text{periclaz})} + C_{(H_2O)}$$

3. Entalpia

3.1. *Definiţia şi caracteristici*

Entalpia, H, a unui mineral este definită de relaţia:

$$H = U + PV.$$

Mărimea U este energia internă a mineralului. Ea reprezintă energia tuturor formelor de mişcare şi de interacţiune a particulelor care alcătuiesc mineralul, cum ar fi energia nucleară a atomilor constituenţi, energia de mişcare a electronilor, energia de vibraţie sau de translaţie a atomilor, a moleculelor etc. Energia cinetică a întregului corp mineral, precum şi energia de poziţie a mineralului într-un cîmp exterior de forţe sînt considerate ca părţi ale energiei externe şi ele nu intră în alcătuirea energiei interne.

Termenul PV, adică produsul dintre presiune şi volumul mineralului, poate fi denumit „energie de volum" fiind egală cu energia necesară pentru a introduce mineralul cu volum V într-un mediu cu presiunea P. În condiţiile particulare, cînd $P = 0$, energia de volum este zero şi deci entalpia este egală cu energia internă.

Dintre caracteristicile entalpiei subliniem următoarele:

1) Entalpia este o proprietate extensivă. Ca şi volumul, ea creşte cu masa mineralului. De aceea, aici, ca şi în continuare (afară de faptul că se fac menţiuni speciale), entalpia se referă la un mol de substanţă.

2) De obicei, entalpia și energia internă se exprimă în calorii, dar ele pot fi exprimate și în ergi sau în orice alte unități de exprimare a energiei. (Relațiile dintre diversele unități de măsură ale energiei sînt redate în tabelul nr. 4.)

Tabelul nr. 4

Cîteva unități ale energiei și valorile constantei R

Unitatea	Erg	Calorie	Litru. Atm	Joule
Erg	1	$2,39 \cdot 10^{-8}$	$9,87 \cdot 10^{-10}$	10^{-7}
Calorie (15°C)	$4,184 \cdot 10^{7}$	1	$4,13 \cdot 10^{-2}$	4,184
Litru. Atm (fiz)	$1 \cdot 10^{9}$	$2,42 \cdot 10$	1	$1 \cdot 10^{2}$
Joule	10^{7}	$2,39 \cdot 10^{-1}$	$9,87 \cdot 10^{-3}$	1
R	$8,31 \cdot 10^{7}$	1,987	$8,2 \cdot 10^{-2}$	8,3141

3) Entalpiile molare ale mineralelor se schimbă cu condițiile de temperatură și presiune.

Schimbarea izobară a entalpiei cu temperatura este dată de relația:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right) = C_p,$$

adică modificarea izobară a temperaturii atrage după sine o variație corespunzătoare a entalpiei, proporțională cu capacitatea calorică izobară. Rezultă de aici că dacă mineralul trece izobar de la temperatura T_0 la o altă temperatură T_1, fără ca în acest interval termic să aibă loc vreo transformare de fază, variația corespunzătoare de entalpie este:

$$H_{(T_1)} - H_{(T_0)} = \int_{T_0}^{T_1} \mathrm{d}H = \int_{T_0}^{T_1} C_p \mathrm{d}T,$$

unde $H_{(T_1)}$ este entalpia la T_1, iar $H_{(T_0)}$ este entalpia la T_0.

Dacă în locul capacității calorice reale C_p se ia capacitatea calorică medie $\bar{C}_p$, pe intervalul dintre T_0 și T_1, putem scrie relația aproximativă:

$$H_{(T_1)} - H_{(T_0)} = \bar{C}_p(T_1 - T_0).$$

În ipoteza că T_0 este temperatura 0°K,

$$H_{(T_1)} = H_0 + \int_0^T C_p \mathrm{d}T.$$

Aceasta este relația care exprimă entalpia absolută a mineralelor, la temperatura oarecare T. Aici, termenul H_0 este entalpia mineralelor la

BCU IAȘI / CENTRUL UNIVERSITAR / LIBRARY

0°K, iar termenul de sub integrală reprezintă entalpia termică propriu-zisă, adică energia înmagazinată de mineral în decursul încălzirii sale izobare de la 0°K pînă la temperatura T. Acest ultim termen poate fi calculat foarte ușor pe cale grafică, dacă ne este cunoscută variația capacității calorice a mineralului cu temperatura. Astfel, în sistemul de coordonare

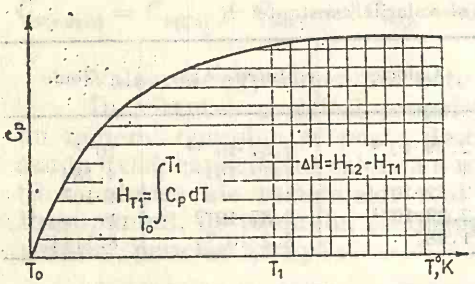


Fig. 3. — Exprimarea grafică a entalpiei în sistemul de coordonate $C_p - T$.

$C_p - T$, entalpia termică este egală cu aria de sub curba capacității calorice, începînd de la 0°K și pînă la temperatura T (fig. 3).

Variația izotermă a entalpiei mineralelor cu presiunea este dată de relația:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V(1 - \alpha T),$$

sau:

$$dH = V(1 - \alpha T)dP.$$

Prin integrarea ultimei ecuații, obținem:

$$H_{(P_1)} - H_{(P_0)} = \int_{P_0}^{P_1} V(1 - \alpha T)dP,$$

sau

$$H_{(P_1)} = H_{(P_0)} + \int_{P_0}^{P_1} V(1 - \alpha T)dP,$$

în care $H_{(P_1)}$ este entalpia mineralelor la presiunea finală P_1, iar $H_{(P_0)}$ este entalpia la presiunea inițială P_0.

La gazele ideale, dat fiind că $\alpha = 1/T$, termenul de sub integrală devine egal cu zero și deci:

$$H_{P_1} = H_{P_0},$$

adică entalpia gazelor ideale în condiții izoterme nu se schimbă cu presiunea. Această afirmație rămîne valabilă și pentru gazele minerale foarte rarefiate.

Pentru mineralele solide și lichide, la care compresibilitatea este mică, se poate admite că volumul este constant în intervale relativ mari

de presiune. De aceea, în practică, entalpia unui mineral solid, la o presiune oarecare P_1, se poate estima cu ajutorul relației:

$$H_{(P_1)} = H_{(P_0)} + (P_1 - P_0) \cdot V(1 - \alpha T).$$

3.2. *Entalpia de formare a mineralelor*

Conform celor prezentate mai sus, entalpia absolută a unui mineral ar putea fi calculată numai dacă am cunoaște pe H_0, adică valoarea entalpiei la 0°K. Din păcate, valorile H_0 nu sînt cunoscute pentru nici un mineral. Însă, pentru problemele curente de termodinamică mineralogică, ne putem dispensa de valorile absolute și în locul lor putem să operăm cu așa-numitele „entalpii de formare ale mineralelor" care, în general, se notează cu simbolul ΔH_f sau cu H_f. În cele ce urmează vom folosi ultimul simbol.

Se numește entalpie de formare a unui mineral variația de entalpie care are loc atunci cînd mineralul se formează din substanțe mai simple. Teoretic, un silicat complex se poate forma din elemente native, din oxizi sau din alți silicați mai simpli. Accepțiunea general este însă ca entalpia H_f să se refere la formarea mineralului direct din elementele constituente și de aceea vom folosi termenul de „entalpie de formare" numai cu această ultimă semnificație.

Prin definiție,

$$H_f = H_m - \Sigma H_i,$$

unde H_m este entalpia absolută a mineralului, iar ΣH_i este suma entalpiilor tuturor elementelor constituente ale mineralului, aflate în stare independentă și în aceleași condiții fizice ca mineralul.

În funcție de valorile pe care le au H_m și H_i, entalpia de formare H_f a unui mineral poate să fie pozitivă, negativă sau zero. Este clar că dacă mineralul este un element nativ, deci o substanță monoatomică, $H_m = H_i$ și deci $H_f = 0$. Excepție fac acele elemente native care apar cu mai multe modificații polimorfe. În acest caz, entalpia uneia din modificații devine element de referință și deci entalpia ei de formare se ia egală cu zero. Entalpia de formare a celorlalte modificații este egală cu variația de entalpie care însoțește trecerea de la modificația etalon la modificația dată. De exemplu, la carbon, care poate să apară ca grafit sau diamant, etalonul este grafitul și deci $H_{f(\text{grafit})} = 0$. Entalpia de formare a diamantului este egală cu variația de entalpie care acompaniază trecerea de la grafit la diamant. Cum astfel de treceri sînt însoțite de absorbție sau degajare de căldură, variațiile de entalpie vor fi:

$$\Delta H = Q_{tr} = H_f,$$

unde Q_{tr} = căldura de tranziție.

În practică, modificația etalon se ia aceea care are stabilitatea cea mai mare în condițiile standard ($T = 298$°K și $P = 1$ atm). De aceea, toate celelalte modificații au entalpii de formare pozitivă, căci, pentru a se ajunge la formarea lor, este necesară o absorbție de căldură.

Pentru mineralele compuse din mai multe elemente,

$$H_m < \Sigma H_i,$$

și deci, pentru acestea, H_f are valori negative. În valoarea absolută, entalpiile de formare cresc cu complexitatea mineralului, ceea ce se poate remarca și din tabelul nr. 5.

Tabelul nr. 5

Entalpiile de formare ale cîtorva minerale în condiții standard

Mineralul	Formula chimică	H_f (cal/mol)
Grafit	C	0
Diamant	C	453
Blendă	ZnS	— 49 750
Pirită	FeS_2	— 41 000
Bioxid de carbon	CO_2	— 91 000
Cuarț	SiO_2	—217 650
Stishowit	SiO_2	—205 860
Calcit	$CaCO_3$	—288 590
Dolomit	$CaMg(CO_3)_2$	—557 613
Talc	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	—1415 205

4. Entropia

4.1. *Definiție*

Din punctul de vedere al mecanicii statistice, entropia este o măsură a dezordinii interne a mineralelor. Un cristal perfect, la 0°K, nu are nici o dezordine internă, deoarece atomii ocupă niște poziții fixe, în întregime previzibile, în acord total cu simetria cristalului. La temperaturi mai mari, particulele cristalelor se „încarcă" cu energii termice, care le dă posibilitatea unor mișcări relative, imprimînd astfel o anumită dezordine interioară. Această dezordine atomică sau moleculară, care se amplifică odată cu temperatura, poate fi estimată cantitativ cu ajutorul așa-numitei „probabilități termodinamice" a sistemului mineral. Prin probabilitate se înțelege numărul de căi diferite (sau de posibilități) prin care particulele unui mineral pot fi aranjate, fără ca volumul sau energia internă a mineralului să se modifice. De pildă, moleculele dintr-un gaz ideal, care ocupă un volum dat, la temperatura $T > 0$°K, pot să ocupe, în mișcarea lor dezordonată, un număr impresionant de poziții în spațiul pe care îl ocupă. Mai departe, cuantele de energie ale gazului, la temperatura T, pot fi repartizate foarte diferit pe fiecare moleculă în parte, adică pot fi realizate foarte multe microstări cuantice, fără ca proprietățile macroscopice ale gazului să se modifice. Notînd cu N' numărul de molecule și cu m numărul de microstări cuantice, probabilitatea termodinamică W a gazului este :

$$W = \frac{(N' + m)!}{N'!m!}.$$

Această formulă se aplică nu numai la gaze, dar și la orice mineral, indiferent de starea sa de agregare. Dacă numărul N se referă la un mol, atunci $N = 6{,}023 \cdot 10^{23}$. În acest caz, probabilitatea unui mol de substanță minerală pură crește numai cu numărul cuantelor de energie, respectiv cu temperatura.

Potrivit mecanicii statistice, entropia unui mineral este determinată de relația:

$$S = K \ln W,$$

unde S este entropia, iar $K = R/N$ este constanta lui Boltzmann, egală cu $1{,}381 \cdot 10^{-16}$ ergi/grad.

Din această ultimă relație rezultă că entropia este o funcție care crește cu probabilitatea W a sistemului, respectiv cu gradul de dezordine al mineralului. Dintre două minerale cu același chimism, aflate în aceleași condiții de mediu, mineralul cu dezordine internă mai mare va avea și o entropie mai mare. De pildă, în aceleași condiții, vaporii de apă au o entropie mai mare decît apa lichidă, iar aceasta din urmă mai mare decît gheața. Tot din relația care definește entropia, rezultă, de asemenea, că dacă mineralul are o singură configurație internă posibilă, probabilitatea acestuia este $W = 1$, iar $S = 0$. O astfel de situație apare la 0°K, în cazul cristalelor perfecte. De aceea, la 0°K, cristalele perfecte, aparținînd mineralelor pure, au entropia zero. La orice alte temperaturi $T > 0$°K, entropia are valori pozitive, care cresc cu T, datorită dezordinii crescînde, provocată de agitația termică a atomilor și moleculelor. Entropia poate să crească, însă, la aceeași temperatură, datorită impurificării substanței minerale cu atomi străini sau datorită existenței unor goluri reticulare. De pildă, într-un cristal alcătuit din N particule identice și m goluri reticulare, se creează o dezordine de configurație dată de următoarea probabilitate de configurație:

$$W_{cf} = \frac{(N + m)!}{N!\,m!}.$$

Această dezordine, determinată de configurațiile posibile ale golurilor în cristal, atrag după sine o entropie de configurație egală cu:

$$S_{cf} = K \ln W_{cf}.$$

Aplicînd formula lui Stirling de logaritmare a factorialilor numerelor mari, din formula de mai sus vom obține:

$$\ln W_{cf} = (N + m)\ln(N + m) - N \ln N - m \ln m.$$

Aceeași relație mai poate fi scrisă:

$$\ln W_{cf} = -\left(N \ln \frac{N}{N + m} + m \ln \frac{m}{N + m}\right)$$

și deci entropia de configurație a cristalului cu N particule și m goluri este:

$$S_{cf} = -K\left(N \ln \frac{M}{N + m} + m \ln \frac{m}{N + m}\right).$$

Din motive de ușurință a calculelor, putem conveni că entropia unui mineral este o sumă de doi termeni:

$$S_{\text{mineral}} = S_{ter} + S_{cf}.$$

Termenul S_{ter} se referă la entropia termică, determinată de modul de repartizare a cuantelor energetice pe particulele mineralului, fiind dat de:

$$S_{ter} = K \ln W_{ter},$$

unde W_{ter} este probabilitatea termică a mineralului.

Termenul S_{cf} se referă la entropia de configurație, determinată de dezordinea provocată de defectele cristalului sau de impuritățile chimice. Desigur, distincția dintre entropia termică și cea de configurație este convențională, deoarece ambele exprimă o dezordine internă a mineralului, întreținută, practic (sau provocată, în ultimă instanță), de agitația termică a particulelor.

4.2. *Relația dintre entropie, temperatură, presiune și volum*

Din cele prezentate mai sus, rezultă că entropia este o funcție de temperatură, crescînd odată cu aceasta. În termodinamica fenomenologică, variația izobară a entropiei cu temperatura, în procesele reversibile, este:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) = \frac{C_p}{T}; \text{ sau: } \mathrm{d}S = \frac{C_p \mathrm{d}T}{T} = \frac{\partial Q}{T},$$

de unde rezultă că, la o temperatură oarecare T, entropia unui mineral este:

$$S_{(T)} = S_0 + \int_0^T \frac{C_p \mathrm{d}T}{T},$$

în care S_0 este entropia mineralului la 0°K, iar termenul de sub integrală este entropia determinată de încălzirea mineralului de la 0°K pînă la temperatura T. Ecuația aceasta oferă un mijloc practic de calcul al entropiilor absolute ale mineralelor.

Conform celui de-al treilea principiu al termodinamicii, mineralele cristaline pure au la 0°K o entropie egală cu zero și, deci, pentru determinarea entropiilor absolute ale acestora sînt suficiente valorile capacităților calorice. Cum capacitatea calorică se exprimă în cal/mol, în acord cu ecuațiile de mai sus, urmează ca entropia să se exprime în cal/grad·mol. Aceste unități de măsură sînt specifice entropiei și ele se numesc unități entropice, notate, pe scurt, cu simbolul u.e. Dacă mineralul nu apare ca

un cristal perfect, el mai păstrează încă la 0°K o entropie „reziduală", așa-numită entropie de zero. Ea are natura unei entropii de configurație și se datorește în principal impurității mineralelor.

La aceeași temperatură, variațiile presiunii sau volumului atrag după sine variații corespunzătoare ale entropiei.

Variația izotermă a entropiei cu presiunea este:

$$\frac{\partial S}{\partial P} = -\alpha V,$$

adică entropia scade cu presiunea, dacă α are valoare pozitivă (așa cum se întîmplă aproape la toate mineralele) și crește cu presiunea, dacă α are valoarea negativă (cum este, de exemplu, cazul apei între 0°C și 4°C). Potrivit acestei relații, la presiunea oarecare P, entropia unui mineral (la temperatura dată T) este egală cu:

$$S_{(P)} = S_{(P_0)} + \int_{P_0}^{P} -\alpha V dP,$$

unde $S_{(P)}$ este entropia la presiunea finală P, iar $S_{(P_0)}$ — entropia la presiunea inițială P_0.

La mineralele gazoase foarte rarefiate se poate considera că $\alpha = 1/T$. Introducînd această valoare în locul lui α și înlocuind pe V cu RT/P, după integrare, obținem:

$$S_{(P)} = S_{(P)} - R \ln \frac{P}{P_0},$$

unde P este presiunea finală a gazului rarefiat, iar P_0 este presiunea inițială.

La mineralele condensate, volumul poate fi considerat constant, astfel că, prin integrarea relației de mai sus, obținem:

$$S_{(P)} \simeq S_{(P_0)} + [-\alpha V(P - P_0)].$$

Schimbarea izotermă a volumului mineralelor atrage după sine o schimbare corespunzătoare a entropiei, proporțională cu raportul dintre coeficienții α și β. Astfel:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\alpha}{\beta},$$

de unde rezultă că entropia crește cu volumul, dacă raportul α/β este pozitiv (așa cum este, de regulă, în lumea mineralelor) sau scade dacă raportul este negativ (în cazuri cu totul excepționale așa cum s-a văzut

BCU FIZICĂ CENTRALĂ UNIVERSITARĂ LIBRARY

la apa solidă, unde α este negativ). În general, raportul α/β variază de la un mineral la altul, ca de exemplu:

Mineralul	α/β, în cal/cm^3 · grad
Jadeit	0,6
Albit	0,2
Nefelin	0,4
Corindon	1,05
Hematit	0,9
Forsterit	0,7
Periclaz	1,2
Calcit	0,24

Totuşi, la majoritatea mineralelor solide raportul α/β oscilează între aproximativ 0,3 şi 1,3 cal/cm^3 ·grad.

La temperatură şi presiune constante, valoarea entropiei unui mineral pur, la volumul oarecare V, este:

$$S_{(V)} = S_{(V_0)} + \int_{V_0}^{V} \frac{\alpha}{\beta} \, dV \simeq S_{(V_0)} + \frac{\alpha}{\beta} (V - V_0),$$

unde $S_{(V)}$ este entropia la volumul final V, iar $S_{(V_0)}$ este entropia la volumul iniţial V_0.

4.3. *Entropiile absolute ale mineralelor*

În prezent, sînt cunoscute entropiile unui mare număr de minerale din scoarţa terestră. Valorile absolute ale unora dintre ele, pentru condiţiile standard, sînt redate în tabelul nr. 6. Se poate observa uşor că entropiile molare cresc în valoare absolută, odată cu numărul atomilor din formula mineralului. În linii generale, putem considera că entropiile mineralelor complexe sînt apropiate de suma entropiilor elementelor constituente, eventual a oxizilor constituenţi. De pildă, entropia troilitului (FeS) este egală cu 14,42 u.e., iar suma entropiilor Fe şi S este egală cu 14,20 u.e. Tot astfel, entropia clinoenstatitului ($MgSiO_3$) este de 16,22 u.e., iar suma entropiilor constituenţilor (MgO şi SiO_2) este de 16,32 u.e. Pentru mineralele mai complexe, care, teoretic, pot fi descompuse în minerale mai simple, entropia mineralului complex poate fi de asemenea considerată ca o sumă a entropiilor mineralelor mai simple. De exemplu, entropia dolomitului $(CaMg)(CO_3)_2$, care este egală cu 37,09 u.e., poate fi considerată ca o sumă a entropiilor calcitului (22,15 u.e) şi a magnezitului (15,7) u.e. Tot astfel, entropia gipsului (37,00 u.e) este apropiată de suma entropiei anhidritului (25,5 u.e) şi a apei solide 10,68 u.e. Toate aceste exemple vin să arate că entropia mineralelor este o proprietate aditivă.

Totuşi, trebuie subliniat că absolut în toate cazurile, între entropia reală a mineralului şi cea calculată prin adiţie rămîne o diferenţă, care uneori este apreciabilă. Entropia reală a muscovitului, de exemplu, este

69,00 u.e., în timp ce entropia calculată prin adiție este de 77 u.e. De aceea, dacă entropia unui mineral se calculează prin adiție, trebuie să avem în vedere că:

$$S_{real} - S_{adiție} = \Delta S_c,$$

Tabelul nr. 6

Entropiile absolute ale cîtorva minerale, la T = 298,15°K și P = 1 atm (după Robie și Waldbaum, 1968)

Mineralul	Formula chimică	Volumul/mol (cm^3)	Entropie/mol (u.e.)
Diamant	C	3,416	0,568
Grafit	C	5,298	1,372
Fier	Fe	7,092	6,52
Sulf rombic	S	15,511	7,60
Sulf monoclinic	S	16,49	7,78
Argint	Ag	10,272	10,20
Aur	Au	10,215	11,31
Plumb	Pb	18,267	15,55
Mercur	Hg	14,822	18,17
Galenă	PbS	31,49	21,84
Troilit	FeS	18,20	14,42
Pirită	FeS_2	23,940	12,65
Cinabru	HgS	28,416	19,71
Bioxid de carbon	CO_2	24465,0	51,06
Calce	CaO	16,764	9,5
Apă lichidă	H_2O	18,069	16,71
Gheață	H_2O	19,64	10,68
Apă vapori	H_2O	24465	45,104
Periclaz	MgO	11,248	6,44
Cuarț	SiO_2	22,688	9,88
Cristobalit	SiO_2	25,739	10,38
Stishovit	SiO_2	14,014	6,61
Corindon	Al_2O_3	22,575	12,18
Oxid de potasiu	K_2O	40,38	22,5
Aragonit	$CaCO_3$	34,15	21,18
Calcit	$CaCO_3$	36,934	22,15
Dolomit	$CaMg(CO_3)_2$	64,34	37,09
Nefelin	$NaAlSiO_4$	54,16	29,72
Albit	$NaAlSi_3O_8$	100,07	50,20
Jadeit	$NaAlSi_2O_6$	60,40	31,90
Forsterit	Mg_2SiO_4	43,79	22,75
Clinoenstatit	$MgSiO_3$	31,47	16,22
Leucit	$KAlSi_2O_6$	88,39	44,05
Sanidină	$KAlSi_3O_8$	109,05	56,94
Disten	Al_2SiO_5	44,09	20,02
Andaluzit	Al_2SiO_5	51,53	22,08
Sillimanit	Al_2SiO_5	49,90	22,97
Caolinit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	99,52	48,53
Muscovit	$KAl_2AlSi_3O_{10}(OH)_2$	140,71	69,0

unde ΔS_c este o mărime care poate fi pozitivă, negativă și cu totul excepțională este nulă.

Existența diferenței ΔS_c se datorește faptului că mineralul are o organizare internă diferită de cea a elementelor constituente, oxizilor

constituenți etc. Cu alte cuvinte, sistemul mineral real are un alt grad de dezordine decît sistemul chimic echivalent, realizat prin adiție. Organizarea internă diferită atrage după sine, printre altele, și volumele diferite, adică între volumul real al mineralului și cel calculat prin adiție trebuie să existe de asemenea o diferență:

$$V_{real} - V_{adiție} = \Delta V_c$$

De pildă, volumul real al dolomitului este de 64,34 cm³, iar volumul calculat prin adiție (din calcit și magnezit) este de 64,952 cm³, diferența fiind 0,612 cm³. Avînd în vedere dependența entropiei de volum, mărimile ΔS_c și ΔV_c trebuie să stea în relația:

$$\Delta S_c = \frac{\alpha}{\beta} \Delta V_c,$$

de unde

$$S_{real} = S_{adiție} + \frac{\alpha}{\beta} \Delta V_c,$$

adică entropia reală a unui mineral este egală cu entropia calculată prin adiție, plus corecția de volum a entropiei.

Această ultimă ecuație poate fi folosită pentru determinarea raportului α/β, dacă celelalte mărimi din relație ne sînt cunoscute; astfel:

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{S_{real} - S_{adiție}}{V_{real} - V_{adiție}}.$$

Să calculăm, de exemplu, raportul α/β la tremolit. Convenim că acest mineral se poate forma prin adiție din cîteva minerale mai simple: wollastonit, periclaz, cuarț și gheață. Echivalența chimică este următoarea:

$$Ca_2Mg_5(Si_4O_{11}OH)_2 = 2CaSiO_3 + 5MgO + 6SiO_2 + H_2O.$$

Entropia de adiție și volumul de adiție sînt:

$$S_{adiție} = 2S(\text{wollastonit}) + 5S(\text{periclaz}) + 6S(\text{cuarț}) + S(\text{gheață}) = 2 \times 19{,}6 + 5 \times 6{,}44 + 6 \times 9{,}88 + 10{,}68 = 141{,}36 \text{ u.e}$$

$$V_{adiție} = 2V(\text{wollastonit}) + 5V(\text{periclaz}) + 6V(\text{cuarț}) + V(\text{gheață}) = 2 \times 39{,}93 + 5 \times 11{,}248 + 6 \times 22{,}688 + 19{,}65 = 291{,}868 \text{ cm}^3.$$

Deci,

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{S_{real} - S_{adiție}}{V_{real} - V_{adiție}} = \frac{131{,}19 - 141{,}36}{272{,}92 - 291{,}869} = \frac{-10{,}17}{-18{,}948} = 0{,}536 \text{ cal/cm}^3 \cdot \text{grad} \cdot \text{mol}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

4.4. *Entropia de formare a mineralelor*

În afara entropiilor absolute, în practica mineralogică se folosesc, mai rar, și entropiile de formare ale mineralelor. Se numește entropie de formare a unui mineral variația ΔS de entropie în timpul formării mineralului din elementele sale constituente. Ea se notează cu ΔS_f, sau S_f, dar aici, ca și în continuare vom folosi exclusiv simbolul S_f.

Mărimea S_f, fiind egală cu diferența dintre entropia absolută a mineralului și suma entropiilor absolute ale elementelor constituente, se calculează astfel:

$$S_f = S_{mineral} - \Sigma S_i.$$

De exemplu, corindonul (Al_2O_3), care este format din 2 Al și 3/2 O_2, are următoarea entropie de formare:

$$S_{f(corindon)} = S_{(corindon)} - [2S_{(Al)} + 3/2S_{(O_2)}] =$$

$$= 12{,}18 - (2 \times 6{,}77 + 73{,}5) = -74{,}854 \text{ u.e.}$$

Deoarece entropiile absolute depind de condițiile de temperatură și presiune, valorile S_f sînt și ele dependente de aceste condiții. Pentru exemplificare, în tabelul nr. 7 se dau valorile S_f ale cîtorva minerale, la

Tabelul nr. 7

Entropiile de formare ale cîtorva minerale la presiunea $P = 1$ atm. funcție de temperatură (după Zen, 1972)

Temperatura (°K)	Corindon	Vapori H_2O	Muscovit	Talc
298,15	−74,854	−10,606	−305,474	−304,274
400	−74,803	−11,309	−307,907	−304,525
500	−75,181	−11,833	−308,068	−304,980
600	−74,885	−12,237	−306,635	−303,842
700	−74,566	−12,560	−305,134	−302,419
800	−74,286	−12,824	−303,701	−300,845
900	−74,088	−13,032	−302,344	−299,188
1000	−79,404	−13,204	−309,168	−304,366
1100	−79,189	−13,346	−325,758	−303,482
1200	−78,976	−13,454	−323,958	—

presiunea constantă de 1 atm (după Zen, 1972). Totuși, variațiile lui S_f cu temperatura nu sînt de regulă prea mari și de cele mai multe ori ele oscilează în jurul valorii standard. De aceea, în multe probleme practice, putem considera că:

$$S_{f(T)} = S_{f(T_0)},$$

adică entropia de formare a unui mineral la orice temperatură este aproximativ egală cu entropia de formare la temperatura standard. Abaterile

sensibile de la egalitatea de mai sus se manifestă numai în apropierea temperaturilor în care mineralele suferă transformări de fază. În cazul mineralelor silicatate, aceste temperaturi sînt de obicei peste 900°K.

5. Energia liberă

5.1. *Definiţii*

Prin termenul general de „energie liberă", în termodinamică se înţeleg, de fapt, două funcţii de stare. Una este energia liberă a lui Helmholtz, notată cu simbolul F, şi alta este energia liberă a lui Gibbs, sau aşa-numita entalpie liberă, notată cu simbolul G. Prima funcţie este dată de ecuaţia:

$$F = U - TS,$$

iar cea de-a doua funcţie de ecuaţia:

$$G = H - TS,$$

unde U este energia internă, H — entalpia, S — entropia, iar T — temperatura absolută.

Deoarece: $H = U + PV$, însemnează că:

$$G = U + PV - TS = F + PV,$$

de unde rezultă că, la presiunea zero, $G = F$.

Termenul TS din ecuaţiile de mai sus are semnificaţia unei energii, desemnînd acea parte din energia internă a mineralului care nu poate fi transformată în lucru mecanic. Această energie este consumată pentru întreţinerea dezordinii interioare a mineralului, specifică temperaturii T. De aceea, uneori, ea mai este numită şi energie legată, sau entropică. Diferenţa $U - TS$ constituie acea parte din energia internă a mineralului care poate fi transformată în lucru mecanic. (Deci, energia liberă a unui mineral este, de fapt, acea parte din energia mineralului care poate fi transformată în lucru mecanic.)

După cîte vom vedea, în termodinamica mineralogică, energia liberă are o importanţă covîrşitoare, în special energia liberă a lui Gibbs, adică entalpia liberă. În toate cazurile care vor urma, termenul de energie liberă se va referi exclusiv la entalpia liberă G.

5.2. *Relaţia dintre energia liberă şi presiune. Fugacitatea mineralelor gazoase*

Schimbarea presiunii atrage după sine modificarea corespunzătoare a energiei libere. Dependenţa dintre cele două mărimi este:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

ceea ce arată că o creștere izotermă a presiunii atrage după sine o creștere corespunzătoare a energiei libere, proporțională cu volumul mineralului.

Deci, la temperatură constantă:

$$dG = VdP,$$

de unde rezultă că:

$$G_{(P)} - G_0 = \int_{P_0}^{P} VdP$$

sau

$$G_{(P)} = G_0 + \int_{P_0}^{P} VdP,$$

unde $G_{(P)}$ este energia liberă la presiunea finală P, iar G_0 este energia liberă la presiunea inițială P_0.

Deoarece volumul mineralelor solide și lichide se schimbă foarte puțin cu presiunea, putem considera că:

$$V_{(P)} = V_{(P_0)} = \text{const.}$$

În acest caz:

$$G_{(P)} = G_0 + V(P - P_0).$$

S-a arătat mai înainte că la mineralele gazoase volumul variază mult cu presiunea. Luînd cazul gazelor ideale, unde $V = RT/P$, energia liberă a gazului, la presiunea P, va fi:

$$G_{(P)} = G_0 + \int_{P_0}^{P} V_{gaz}\,dP = G_0 + \int_{P_0}^{P} RT\,\frac{dP}{P} = G_0 + RT\ln\frac{P}{P_0},$$

iar dacă $P_0 = 1$ atm,

$$G_{(P)} = G_0 + RT\ln P.$$

La gazele reale, dependența volumului de presiune, la T = constant, nu mai este dată de ecuația $V = RT/P$. Aici ar trebui să se ia în considerație alte ecuații, mai complicate, ca de exemplu ecuația Van der Waals. În acest caz, dependența energiei libere a gazului de presiune ar căpăta o formă destul de complexă. Putem totuși să rămînem la o relație similară ca cea de mai sus, dacă în locul presiunii gazului real folosim o altă mărime, numită „fugacitate". Fugacitatea se notează cu simbolul f și ea este definită de ecuația:

$$f = \gamma P,$$

unde P este presiunea gazului real, iar γ este coeficientul de fugacitate, dat de ecuația:

$$\gamma = \frac{P}{P_{ideal}} = \frac{P}{RT/V},$$

adică γ este raportul dintre presiunea P a gazului real și presiunea gazului ideal. La presiuni foarte mici gazul se comportă aproape ideal, deci $P = P_{ideal}$ și $\gamma = 1$. În consecință, la gazele foarte rarefiate,

$$f = P.$$

Totuși, pe măsură ce crește densitatea gazului real, ca urmare a creșterii presiunii acestuia, crește și diferența dintre fugacitate și presiune (fig. 4).

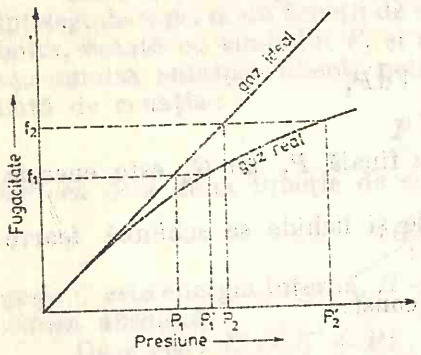


Fig. 4. — Relația dintre fugacitate și presiune.

Revenind acum la dependența energiei libere a gazului real de presiune, constatăm că în locul relației:

$$G_{(P)} = G_0 + RT \ln P,$$

putem scrie:

$$G_{(P)} = G_0 + RT \ln f.$$

Dacă înlocuim pe „f" cu γP, aceeași relație devine:

$$G_{(P)} = G_0 + RT \ln P + RT \ln \gamma$$

sau:

$$G_{(P)} = G_0 + RT \ln P + RT \ln \frac{P}{P_{ideal}}$$

5.3. *Relația dintre energia liberă și temperatură*

Variațiile de temperatură atrag după sine modificări mult mai sensibile ale energiei libere, decît variațiile de presiune. La presiune constantă, variația energiei libere cu temperatura este:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

și deci, în condiții izobare,

$$dG = -S dT.$$

De aceea, cînd se trece de la o temperatură inițială, T_0, la o altă temperatură, T, variația corespunzătoare de energie liberă va fi:

$$G_{(T)} - G_{(T_0)} = \int_{T_0}^{T} -S dT$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

și, prin urmare, pentru orice temperatură T, energia liberă a mineralului este:

$$G_{(T)} = G_{(T_0)} - \int_{T_0}^{T} S\mathrm{d}T.$$

Aceasta înseamnă că, în condiții izobare, entropia mineralelor scade cu temperatura, proporțional cu entropia acestora. Din acest punct de vedere, temperatura influențează energia liberă în sens invers decît presiunea. [Așa cum s-a văzut, creșterea presiunii atrage după sine o creștere a energiei libere, proporțional cu volumul (fig. 5).] De aceea, dacă temperatura și presiunea unui mineral cresc sau scad simultan, variația corespunzătoare a entalpiei libere este dată de ecuația:

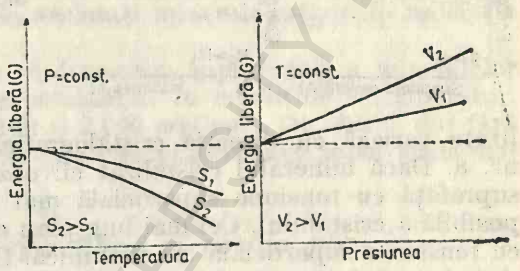


Fig. 5. — Relația dintre energia liberă, temperatură și presiune.

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P$$

și, deci, în anumite condiții de T și P, energia liberă a mineralului este:

$$G_{(T,P)} = G_0 - \int_{T_0}^{T} S\mathrm{d}T + \int_{P_0}^{P} V\mathrm{d}P.$$

5.4. *Relația dintre energia liberă și suprafața de separație a mineralului*

Dependența energiei libere de suprafața mineralului este dată de ecuația:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P} = \sigma$$

și, deci, dacă toți ceilalți factori care pot influența pe G sînt constanți,

$$\mathrm{d}G = \sigma\mathrm{d}A,$$

unde σ este tensiunea superficială a mineralului, iar A suprafața de separație dintre mineral și mediul ambiant. Cu alte cuvinte, energia liberă a mineralului crește direct proporțional cu suprafața acestuia, factorul de proporționalitate fiind tensiunea superficială (fig. 6).

Tensiunea superficială a unei faze minerale este lucrul mecanic necesar pentru a mări suprafața fazei cu o unitate (considerîndu-se masa și volumul constante) și, de aceea, în mod obișnuit, se exprimă în ergi/cm². Ea depinde de natura fizico-chimică a mineralului, iar la mineralele cristalizate variază cu direcția cristalografică, așa cum rezultă din tabelul nr. 8. Dacă mineralul cristalizat clivează, planul de clivaj reprezintă o suprafață cu tensiune superficială mai mică decît orice altă suprafață posibilă a cristalului. Cel mai bun plan de clivaj este, probabil, și planul cu tensiunea superficială cea mai mică. Din păcate, erorile experimentale sînt deocamdată prea mari pentru a ne face o idee mai exactă despre limitele între care poate să varieze tensiunea superficială, în funcție de direcția cristalografică. Așa cum rezultă din tabel, la cuarț, energia superficială oscilează între 400 ergi/cm² și aproximativ 1 000 ergi/cm², dar marile discordanțe între valorile experimentale și cele calculate ne îndreptățesc să luăm cifrele doar orientativ.

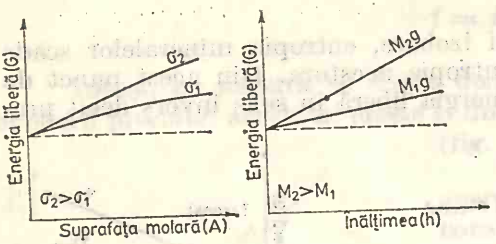


Fig. 6. — Relația dintre energia liberă a mineralelor, tensiunea superficială și poziția în cîmpul gravitațional.

Este important de subliniat că tensiunea superficială poate fi mult influențată de condițiile fizice, precum și de ambianța chimico-structurală în care se găsește mineralul. La lichidele care se află în echilibru cu vaporii saturați, tensiunea superficială descrește cu temperatura și devine zero la temperatura critică a lichidului. Probabil că și la mineralele solide, tensiunea superficială descrește cu temperatura. Pentru solide, însă, impuritățile absorbite pe suprafețe pot să influențeze considerabil tensiunile superficiale. Tensiunea superficială a flogopitului natural, măsurată în vid, pe planul de clivaj, este de circa 3 600 ergi/cm², pe cînd cea măsurată pe flogopitul sintetic este de circa 6 000 ergi/cm², diferență cauzată probabil de impuritățile din flogopitul natural (Gutshall și colab., 1970).

Tabelul nr. 8

Tensiunea superficială a cîtorva minerale cristalizate (după W. Brace and Walsh, 1962)

Mineralul	Fața cristalografică	Ergi/cm²	
		calculat	măsurat
Grafit	(0001)	119	—
Calcit	(10$\bar{1}$1)	190	230
Aragonit	(010)	270	—
Halit	(100)	310	330
Blendă	(110)	360	—
Forsterit	(010)	370	—
Muscovit	(001)	—	375
Fluorină	(111)	540	450
Baritină	(001)	480	—
Cuarț	(10$\bar{1}$1)	760	420
Cuarț	($\bar{1}$011)	450	—
Cuarț	(10$\bar{1}$0)	480	1030
Galenă	(100)	625	—
Hematit	(0001)	980	—
Pirită	(100)	1550	—
Ortoclaz	(001)	200	7770

Ambianța mineralogică în care se găsește un mineral dat poate conduce la mari variații ale tensiunii superficiale, chiar dacă celelalte condiții fizice rămîn neschimbate. Tensiunea superficială maximă a unui mineral este, fără îndoială, în vid și minimă, dacă se găsește într-un mediu cu proprietăți foarte asemănătoare cu mineralul.

De regulă, tensiunea superficială a unui mineral crește cu contrastul chimico-structural dintre mineralul dat și mediul ambiant. Astfel, o sulfură situată într-o ambianță de sulfuri trebuie să aibă o tensiune superficială mai mică, decît într-o ambianță de silicați. De aceea, tensiunile superficiale ale mineralelor, măsurate în laborator, se deosebesc (într-o măsură mai mare sau mai mică) de tensiunile acelorași minerale, aflate în asociația lor naturală.

În general, se poate spune că tensiunea superficială a mineralelor comune, calculate sau deduse experimental în condițiile de laborator, sînt cuprinse între aproximativ 100 și 2 000 ergi/cm^2. De obicei, dar fără să fie o regulă fermă, mineralele mai dure au și tensiunea superficială mai mare.

5.5. *Relația dintre energia liberă și poziția fazei în cîmpul gravitațional*

Dependența energiei libere de poziția mineralului în cîmpul gravitațional este dată de relația:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial h}\right)_{T,P,A} = \mathrm{M}g,$$

unde h este depărtarea mineralului față de centrul planetei (respectiv înălțimea, sau altitudinea, M este masa mineralului, iar g — accelerația gravitațională la înălțimea h unde se găsește mineralul.

Accelerația gravitațională, pe orice corp planetar, este următoarea:

$$g = G' \cdot m/r^2,$$

unde:

G' = constanta atracției universale, egală cu $6{,}67 \cdot 10^{-8}$ cm/g,

r = distanța de la centrul planetei pînă la locul unde se află corpul cu masa m.

Relația de mai sus nu se aplică însă și în interiorul planetelor, unde, pentru o anumită adîncime h, măsurată de la suprafață, accelerația este dată de următoarea ecuație:

$$g = \frac{G' \cdot m}{(R' - h)^2},$$

în care R' este raza planetei, iar m masa din interiorul sferei cu raza $R' - h$. De aceea, odată cu adîncimea, accelerația gravitațională se schimbă (vezi fig. 22). Mai trebuie, de asemenea, avut în vedere că, la adîncimi apropiate de suprafața planetei, accelerația oscilează periodic cu valori

mici, ca urmare a schimbării distanței și poziției față de Pămînt a Lunii și Soarelui. (Aceste fluctuații sînt relativ mici; de pildă, cele determinate de trecerea succesivă a lunii prin pozițiile perigeu-apogeu sînt de circa 0,003 cm/s.)

5.6. *Energia liberă de formare a mineralelor*

Energiile libere absolute G ale mineralelor nu se cunosc. În locul acestora din urmă, se pot însă folosi energiile libere de formare ale mineralelor.

[Prin energie liberă de formare a unui mineral se înțelege variația de entalpie liberă care însoțește formarea mineralului din elementele sale constituente și se notează cu simbolurile ΔG_f sau G_f. Mărimea G_f este dată de diferența:

$$G_f = G_m - \Sigma G_i,$$

unde ΣG_i este suma entalpiilor libere ale tuturor elementelor care alcătuiesc mineralul, iar G_m este entalpia liberă a mineralului considerat.]

Ca și energia liberă absolută, mărimea G_f a unui mineral dat depinde de masa și de condițiile fizice. De aceea, ele se raportează, de obicei, la un mol și la condițiile standard (de 25°C și presiunea de 1 atm). Raportarea la aceste condiții este exprimată, de obicei, prin simbolul G_f^0.

Plecîndu-se de la date experimentale, în momentul de față sînt calculate valorile G_f^0 pentru un mare număr de minerale și centralizate în tabele speciale. (Vezi, de exemplu, tabelele lui Robie și Waldbaum, 1968.) În general, valorile G_f^0 se referă la mineralele cu chimism relativ simplu, lipsind la majoritatea mineralelor cu chimism complex, ca de exemplu mineralele din grupul argilelor, amfibolilor etc.

În lipsa unor date experimentale, valorile G_f^0 pentru mineralele mai complexe pot fi, însă, aproximate prin diverse metode, plecîndu-se de la energiile libere de formare ale unor minerale mai simple. Pentru exemplificare, dăm metoda lui Nriagu (1975), care ne oferă posibilitatea să estimăm cu o precizie mulțumitoare valorile G_f^0 ale oricărui mineral argilos, cu chimism oricît de complex și poate fi de asemenea folosită cu succes la mai toți silicații hidroxilicați. Potrivit acestei metode, orice mineral argilos poate fi considerat ca formîndu-se prin combinarea (sau polimerizarea) unor hidroxizi simpli. Astfel de hidroxizi, care intră în alcătuirea mineralelor argiloase, împreună cu energiile libere de formare ale acestora, sînt următorii:

Hidroxidul	G_f^0, kcal/mol
H_2O	— 56,69
$K(OH)$	—114,6
$Na(OH)$	—102,6
$Ca(OH)_2$	—214,22
$Mg(OH)_2$	—202,12
$Al(OH)_3$	—274,2
$Fe(OH)_2$	—118,5
$Fe(OH)_3$	—166,5
$Si(OH)_4$	—318,6

BCU IASI

Caolinitul, de pildă, se poate considera ca fiind alcătuit astfel:

$$2Al(OH)_3 + 2Si(OH)_4 = \underbrace{Al_2Si_2O_5(OH)_4}_{\text{caolinit}} + 5H_2O$$

Muscovitul, de asemenea, se poate considera ca fiind alcătuit din hidroxizii fundamentali:

$$K(OH) + 3Al(OH)_3 + 3Si(OH)_4 = \underbrace{KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 10H_2O}_{\text{muscovit}}$$

Reacția generală de formare a mineralului hidroxilat, M, din hidroxizi, poate fi scrisă astfel:

$$\Sigma h_i = M + n \cdot H_2O, \text{ sau: } M = \Sigma h_i - n \cdot H_2O,$$

unde Σh_i este suma hidroxizilor fundamentali, iar n este numărul moleculelor de apă eliberate în timpul reacției.

Potrivit metodei lui Nriagu, energia liberă de formare a mineralului hidroxilat este dată de ecuația:

$$G^0_{f(M)} = \Sigma G^0_{f(h_i)} - nG^0_{f(H_2O)} - 0{,}39\ n,$$

unde:

$G^0_{f(M)}$ = energia liberă de formare a mineralului argilos M;
$\Sigma G^0_{f(h_i)}$ = suma energiilor libere de formare ale hidroxizilor fundamentali;
$G^0_{f(H_2O)}$ = enegia liberă de formare a apei;
n = numărul molilor de apă;
0,39 = un factor de corecție. (Produsul 0,39 n are semnificația unei energii și se exprimă în kcal.)

Plecînd de la această formulă empirică, deducem că, la caolinit,

$$G^0_{f(\text{caolinit})} = 2(-274{,}2) + 2(-318{,}6) - 5(-56{,}69) - 5 \times 0{,}39 = 904{,}1 \text{ kcal.}$$

Metoda are avantajul că oferă posibilitatea aprecierii valorii G^0_f chiar și a mineralelor argiloase, foarte complicate. De pildă, pentru illitul de formula:

$$K_{0{,}64}(Al_{1{,}54}Fe^{3+}_{0{,}29}Mg_{0{,}19})(Si_{3{,}51}Al_{0{,}49})O_{10}(OH)_2, \text{ obținem:}$$

$G^0_f = -1\,277{,}1$ kcal (iar valoarea experimentală este $-1\,277{,}7$ kcal).

BCU IAȘI CENTRU UNIVERSITAR LIBRARY

III

PROPRIETĂȚI TERMODINAMICE ALE SOLUȚIILOR MINERALE

1. Caracteristici generale ale soluțiilor minerale

În capitolul precedent s-au urmărit proprietățile termodinamice ale mineralelor considerate pure din punct de vedere chimic. Însă, astfel de minerale sînt doar teoretic posibile, deoarece practic în interiorul oricărui mineral natural există diferite alte substanțe, distribuite uniform în interiorul său. Cu alte cuvinte, mineralele naturale sînt, în general, soluții (sau minerale mixte), alcătuite din două sau mai multe substanțe individuale. Numai că, în unele cazuri, una din substanțe este net dominantă față de cealaltă și de aceea, din mai multe puncte de vedere, în loc să vorbim de o soluție minerală, cum este în realitate, putem vorbi de un mineral aproximativ pur, ale cărui caracteristici se confundă cu caracteristicile substanței dominante.

Soluțiile minerale pot să apară în toate cele trei stări de agregare: gazoasă, lichidă, solidă. Pe planeta noastră, cele mai răspîndite sînt soluțiile solide cristaline sau așa-numitele cristalosoluții. Deseori ele apar ca amestecuri izomorfe între două sau mai multe substanțe cristaline cu simetrii asemănătoare, reprezentînd serii izomorfe, ca de exemplu seria feldspatului plagioclaz, seria olivinelor, seria piroxenilor monoclinici etc. Totuși, trebuie reținut că termenul de „cristalosoluție" este mai larg, cuprinzînd absolut toate soluțiile posibile ale substanțelor minerale solide, nu neapărat izomorfe. Substanțele individuale care intră în alcătuirea unei soluții minerale se numesc componenți ai soluției. De exemplu, în soluția solidă a feldspatului plagioclaz, componenții sînt albitul ($NaAlSi_3O_8$), anortitul ($CaAl_2Si_2O_8$), eventual feldspatul potasic ($KAlSi_3O_8$). Tot astfel, într-o soluție minerală lichidă, componenții pot fi apa (H_2O), sarea gemă ($NaCl$), bioxidul de carbon (CO_2) etc. Sub aspect chimic, o soluție este definită dacă îi sînt precizați componenții sub aspect calitativ și cantitativ. În practică, există diferite modalități de exprimare a cantității componenților, însă, pentru scopul pe care îl urmărim, ne limităm la una singură, și anume la exprimarea cantității componenților cu ajutorul așa-numitei „concentrații molare" sau „fracții molare".

Concentrația molară X_i a unui component „i" este egală cu raportul dintre numărul de moli n_i ai acestui component și suma numărului de

moli ($n_i = n_1 + n_2 + \ldots\ldots + n_k$) ai tuturor componenților din soluție, adică :

$$X_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \ldots + n_k} = \frac{n_i}{\sum n_i}.$$

Din definiție rezultă că X_i nu poate fi mai mare decît unitatea, valorile sale posibile fiind cuprinse între 0 și 1.

În cazul cînd soluția este un gaz foarte rarefiat, putem considera că ea se comportă ca un gaz ideal. În acest caz, concentrația molară a componenților poate fi calculată și cu ajutorul presiunilor parțiale ale gazelor :

$$X_i = \frac{p_i}{p_1 + p_2 + \ldots\ldots + p_k} = \frac{p_i}{\sum p_i} = \frac{p_i}{p},$$

unde p_1, $p_2 \ldots p_k$ sînt presiunile parțiale ale componenților gazoși $1,2 \ldots k$, iar p este presiunea totală a gazului. Cu alte cuvinte, la amestecul de gaze ideale, concentrația molară a unui component i este egală cu raportul dintre presiunea parțială p_i a componentului gazos și presiunea totală a amestecului gazos.

În funcție de numărul componenților, soluțiile minerale pot fi bicomponente, tricomponente etc. Pe de altă parte, în funcție de concentrațiile molare, putem vorbi de soluții minerale diluate sau concentrate. Astfel, dacă într-o soluție concentrația unuia din componenți se apropie de unitate, soluția este considerată diluată. Gradul de diluție al soluției este, deci, dat de diferența $1 - X_i$, unde X_i este concentrația componentului cel mai abundent din soluție. Cu cît este mai mică această diferență cu atît diluția este mai mare.

În mod obișnuit, în cazul soluțiilor diluate, componentul cel mai abundent este denumit solvent, iar denumirea soluției este dată de denumirea acestui component. Restul componenților sînt denumiți „substanțe dizolvate". De pildă, dacă într-o soluție componentul dominant este apa, putem vorbi de o soluție apoasă, în care solventul este apa, iar restul componenților sînt substanțe dizolvate. Este limpede, însă, că distincția, dintre „solvent" și „substanța dizolvată" își pierde sensul în cazul soluțiilor concentrate și mai ales în cazul soluțiilor unde valorile X_i pot lua teoretic toate valorile dintre 0 și 1.

Dacă într-o soluție minerală, alcătuită din i componenți, concentrațiile X_i pot să capete toate valorile dintre 0 și 1, spunem că soluția este totală sau că substanțele minerale componente au miscibilitate totală. În aceste soluții totale, componenții minerali pot fi, deci, găsiți în orice proporție. Seriile izomorfe ale mineralelor sînt de cele mai multe ori soluții totale. Dacă, dimpotrivă, în soluția minerală, unul din componenți nu poate lua decît anumite valori, spunem că solubilitatea este parțială sau că miscibilitatea componentului în soluție este parțială. Este evident că într-o soluție parțială, unul din componenți are concentrația mai mare decît ceilalți și el poate fi considerat solvent. De exemplu, într-o soluție parțială, formată din albit și feldspat potasic, în care albitul este mai

abundent, putem spune că solventul este albitul, iar substanţa dizolvată este feldspatul potasic.

De reţinut că atunci cînd mai multe substanţe minerale individuale (A, B, C etc.) participă la formarea unei soluţii, unele dintre aceste substanţe pot să aibă numai o miscibilitate parţială. De exemplu, în soluţia de feldspat plagioclaz, albitul şi anortitul pot avea o miscibilitate totală, pe cînd feldspatul potasic doar o miscibilitate parţială.

2. Mărimi parţial molare

Aşa cum deja s-a subliniat mai înainte, proprietăţile termodinamice examinate în capitolul anterior se referă la substanţe minerale pure. Deoarece majoritatea acestor proprietăţi (volum, entalpie, entropie, energie liberă etc.) sînt dependente de masă, s-a convenit ca valorile lor să fie raportate la un mol de substanţă. Se ridică însă problema dacă valoarea unei proprietăţi termodinamice a unei substanţe în stare pură se schimbă sau nu în momentul cînd substanţa respectivă intră în soluţie. Un răspuns comod la această problemă poate fi dat introducînd termenul de „mărime parţial molară".

Prin mărime parţial molară se înţelege orice proprietate termodinamică extensivă Y, a unui mol de substanţă care se află într-o soluţie dată, în condiţii date. Astfel, volumul parţial molar al unei substanţe i, într-o soluţie dată, este egal cu volumul molar al acelei substanţe în soluţie. La fel pot fi definite entalpia parţial molară a substanţei, entropia parţial molară, energia liberă parţial molară etc.

Pentru ca aceste mărimi parţial molare să se deosebească de mărimile molare ale substanţelor pure, ele se notează cu simbolurile: $\bar{V}_i$, $\bar{H}_i$, $\bar{S}_i \ldots\ldots$, $\bar{Y}_i$, unde indicele i desemnează substanţa din soluţia la care ne referim.

În general, la orice soluţie sau amestec, mărimile parţial molare sînt definite de relaţia:

$$\bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{T,P,X_1,X_2,\ldots X_k}$$

în care Y este proprietatea respectivă a întregii soluţii, iar $X_1, X_2 \ldots\ldots X_k$ sînt concentraţiile componenţilor. Conform acestei relaţii, o proprietate parţial molară $\bar{Y}_i$ a unei substanţe este egală cu variaţia proprietăţii Y a întregii soluţii, cînd în soluţie se adaugă, sau se scoate, un mol din substanţa respectivă, fără să se modifice temperatura, presiunea şi concentraţia componenţilor din soluţie. Evident, pentru a se respecta această ultimă condiţie, trebuie să presupunem că masa (cantitatea) soluţiei este infinit de mare în comparaţie cu un mol de substanţă, astfel că adausul sau pierderea unui mol nu schimbă compoziţia totală a soluţiei. De exemplu, volumul parţial molar, V, al albitului din plagioclaz este egal cu variaţia de volum a unei mase imense de plagioclaz, cînd în acesta din urmă se adaugă un mol de albit. În acelaşi fel pot fi definite şi celelalte mărimi parţial molare ale albitului din plagioclaz, adică $\bar{H}$, $\bar{S}$, $\bar{G}$ etc.

3. Soluții minerale ideale și reale (sau neideale)

Să comparăm acum proprietățile molare Y_i ale substanței minerale pure cu proprietățile parțiale molare $\overline{Y}_i$ ale substanței din soluție. Vom constata că, în funcție de natura proprietății termodinamice și de natura soluției, mărimile Y_i și $\overline{Y}_i$ pot fi sau nu egale. Pentru unele mărimi, ca de exemplu entalpia și volumul, constatăm că diferențele $V_i - \overline{V}_i$ sau $H_i - \overline{H}_i$ pot fi pozitive, negative sau nule, în funcție de natura soluției. Din acest punct de vedere, putem separa două categorii de soluții : ideale și reale (sau neideale).

a) În cazul soluțiilor ideale,

$$V_i - \overline{V}_i = 0$$

și

$$H_i - \overline{H}_i = 0$$

Cu alte cuvinte, la soluțiile ideale, componenții au același volum molar și aceeași entalpie molară, atît în stare pură cît și în soluție. De aceea, volumul și entalpia soluției ideale sînt date de ecuațiile :

$$V_{sol} = \Sigma n_i V_i = \sum n_i \overline{V}_i$$

și :

$$H_{sol} = \Sigma n_i H_i = \sum n_i \overline{H}_i$$

(n_i reprezintă numărul de moli ai componenților). Deoarece entalpia soluției minerale ideale este egală cu suma entalpiilor molare ale tuturor componenților în stare pură, formarea unei soluții ideale nu duce la variații de entalpie, adică nu este însoțită de efecte calorice.

b) În cazul soluțiilor neideale, volumul parțial molar $\overline{V}_i$ nu mai este egal cu volumul molar V_i al substanței pure. Aceeași inegalitate există și între entalpia parțial molară și entalpia molară a substanței pure. Deci, pentru soluțiile neideale sînt caracteristice inegalitățile :

$$V_i - \overline{V}_i \neq 0$$

și :

$$H_i - \overline{H}_i \neq 0.$$

În cazul cînd $H_i < \overline{H}_i$, intrarea în soluție a substanței este însoțită de o creștere a entalpiei molare, ceea ce arată că formarea soluției este însoțită de un efect caloric endoterm. Dimpotrivă, dacă $H_i > \overline{H}_i$. intrarea în soluție a substanței este însoțită de o micșorare a entalpiei și, deci, de un efect caloric exoterm. Prin urmare, distincția dintre o soluție ideală și o alta neideală se poate face, practic, urmărind efectele calorice în timpul formării soluției. Astfel, efectele calorice lipsesc la soluțiile ideale și sînt prezente la soluțiile neideale.

O soluție perfect ideală o reprezintă amestecul gazelor ideale. Însă, există și cîteva categorii de soluții minerale reale care se comportă aproape ideal. Așa sînt mineralele gazoase mixte, la presiuni mici, soluțiile lichide și solide foarte diluate, precum și majoritatea cristalosoluțiilor din seriile izomorfe, al căror comportament rămîne ideal chiar și la concentrații foarte mari. (Soluțiile totale ale olivinelor, piroxenilor, amfibolilor, feldspaților plagioclazi etc. intră în această ultimă categorie.)

4. Entropia soluțiilor minerale

Trecerea unei substanțe pure în stare de amestec atrage după sine o creștere a gradului de dezordine și, deci, o creștere a entropiei substanței, indiferent dacă soluția este ideală sau nu. De aici rezultă că, la aceleași condiții de temperatură și presiune, un mol de substanță pură are întotdeauna o entropie molară, S_i, mai mică decît în soluție, adică :

$$S_i < \bar{S}_i \qquad \text{sau :} \qquad \bar{S}_i - S_i > 0.$$

Gradul de dezordine al unei substanțe din soluție este influențat de concentrație, crescînd pe măsură ce se micșorează concentrația X_i a substanței. De aceea, entropia substanței în amestec este influențată, în primul rînd, de concentrația substanței. Însă, dacă odată cu intrarea în soluție are loc și o schimbare a volumului molar al substanței, ea poate, de asemenea, influența entropia. Totuși, efectul variației de volum asupra entropiei este incomparabil mai mic decît efectul concentrației. În plus, la soluțiile ideale, efectul de volum este zero. De aceea, în cele ce urmează vom insista doar asupra dependenței dintre concentrația substanței și entropia sa parțial molară. Această dependență este dată de ecuația :

$$\bar{S}_i = S_i - R \ln X_i,$$

unde $\bar{S}_i$ este entropia parțial molară, S_i — entropia molară a substanței pure, R — constanta universală a gazelor, iar $\ln X_i$ este logaritmul natural al concentrației. (Deoarece X_i este subunitar, $\ln X_i$ are valoarea negativă, și, prin urmare : $\bar{S}_i - S_i = -R \ln X_i > 0$.)

Cu alte cuvinte, entropia unui mol de substanță i, care apare ca un component al unei soluții, este egală cu entropia molară a substanței pure, plus termenul $R \ln X_i$. În valoare absolută, termenul $R \ln X_i$ crește nelimitat cu diluția (tinzînd spre infinit pe măsură ce X_i se apropie de zero), de unde rezultă că entropia parțial molară a componentului tinde și ea să crească nelimitat odată cu diluția. Și invers, entropia molară a componentului din soluție scade cu creșterea concentrației componentului, pînă la o limită egală cu entropia molară a componentului pur (fig. 7).

Cunoscînd dependența de concentrație a entropiilor molare ale componenților dintr-o soluție, este ușor să se calculeze entropia întregii soluții dacă se știu concentrațiile X_i ale componenților. Astfel, presupunînd că în soluție se găsesc k substanțe individuale, și că fiecare substanță

individuală este reprezentată printr-un număr n_i de moli, entropia întregii soluții este egală cu suma entropiilor substanțelor individuale în stare pură, plus suma termenilor $n_i R \ln X_i$.

Dacă ne referim la un mol de soluție, alcătuită din componenți $1,2 \ldots i$, în concentrațiile $X_1, X_2 \ldots \ldots X_i$, entropia va fi :

$$S_{sol} = \Sigma X_i S_i - \Sigma X_i R \ln X_i.$$

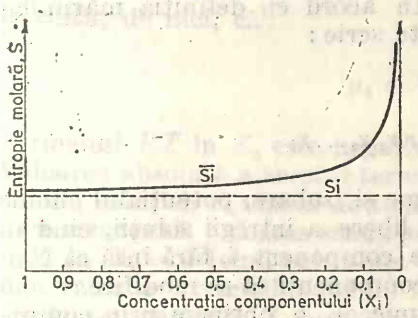


Fig. 7. — Variația entropiei parțial molare a unui component, funcție de concentrația X_i a acestuia în soluție.

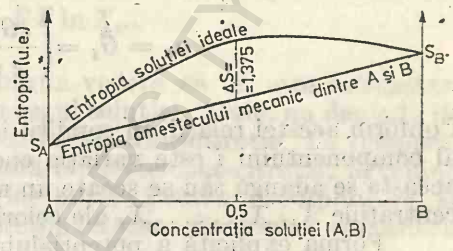


Fig. 8. — Entropia soluției binare.

Dacă soluția este binară, formată din substanțele A și B, entropia unui mol de soluție este :

$$S_{sol} = [X_A S_A + X_B S_B - (X_A R \ln X_A + X_B R \ln X_B)].$$

Un calcul simplu arată că pentru un număr dat de componenți, entropia unui mol de soluție este maximă cînd concentrațiile componenților sînt egale. Pe de altă parte, entropia molară a soluției crește cu numărul componenților. De pildă, soluția ideală bicomponentă are entropia maximă cînd concentrațiile celor doi componenți sînt egale, respectiv cînd $X_A = X_B = 0,5$ (fig. 8). Formarea soluției ideale bicomponente, cu această concentrație, este însoțită de o creștere ΔS a entropiei molare egale cu :

$$\Delta S = S_{sol} - (X_A S_A + X_B S_B) = -(0,5 R \ln 0,5 + 0,5 R \ln 0,5) = 1,375 \text{ u.e.},$$

în timp ce formarea unui mol de soluție cu 10 componenți ($X_i = 0,1$) este însoțită de o creștere a entropiei cu aproximativ 4,6 u.e.

5. Potențialul chimic

Energia liberă a unei substanțe minerale, care apare ca un component al unei soluții, este diferită de energia liberă a substanței pure. De exemplu, componentul forsterit (Mg_2SiO_4) din olivina mixtă feromagneziană, $(Mg, Fe)_2SiO_4$ nu are aceeași energie liberă ca forsteritul pur. Ener-

gia liberă a componentului i, în stare de soluție, care revine la un mol de substanță (respectiv mărimea parțial molară $\bar{G}_i$) este numită, în mod curent, și potențial chimic, fiind notată cu simbolul μ_i. Deci:

$$\mu_i = \bar{G}_i.$$

(Atragem, totuși, atenția că identitatea de mai sus este valabilă numai pentru condițiile izoterme și izobare.) În acord cu definiția mărimilor parțial molare, dată mai înainte, se poate scrie:

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G_{sol}}{\partial n_i}\right)_{T,P,X_1,X_2 \ldots X_k}.$$

Conform acestei relații, în condiții izoterme și izobare, potențialul chimic al componentului i este variația energiei libere a întregii soluții, cînd în aceasta se adaugă sau se scoate un mol de component i, fără însă ca concentrațiile X_1, $X_2 \ldots\ldots X_k$ ale celorlalți componenți să se modifice.

Forma explicită a potențialului chimic, μ_i, o obținem prin compararea acestuia cu energia liberă molară a substanței i, în stare pură, pe care o notăm cu G_i^0. Știind că, în cazul general:

$$G = H - TS,$$

putem scrie:

$$\mu_i = \bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i,$$

unde $\bar{H}_i$ este entalpia parțial molară a componentului i, din soluție, iar $\bar{S}_i$ este entropia parțial molară a acestuia.

Tot astfel, energia liberă molară, G_i^0, a componentului în stare pură este:

$$G_i^0 = H_i^0 - TS_i^0,$$

unde H_i^0 și S_i^0 sînt entalpia și entropia molară a componentului în stare pură.

Făcînd diferența dintre G_i^0 și μ_i, vom obține:

$$G_i^0 - \mu_i = (H_i^0 - TS_i^0) - (\bar{H}_i - T\bar{S}_i) = (H_i^0 - \bar{H}_i) - T(S_i^0 - \bar{S}_i).$$

Dacă soluția este ideală, diferența $(H_i^0 - \bar{H}_i)$ este egală cu zero (deoarece, așa cum s-a arătat, atunci cînd un component intră într-o soluție ideală, entalpia sa și volumul rămîn neschimbate). În acest caz,

$$G_i^0 - \mu_i = -T(S_i^0 - \bar{S}_i).$$

Mai înainte s-a arătat, însă, că la soluția ideală:

$$\bar{S}_i = S_i - R \ln X_i,$$

de unde:

$$S_i^0 - \bar{S}_i = R \ln X_i$$

și deci:

$$G_i^0 - \mu_i = - T (S_i^0 - \bar{S}_i) = - RT \ln X_i.$$

Rezultă, de aici, că:

$$\mu_i = G_i^0 + RT \ln X_i.$$

Termenul $RT \ln X_i$ este negativ, avînd în vedere că X_i este subunitar. Valoarea absolută a acestui termen, în cazul soluției ideale, nu depinde de natura soluției, ci numai de temperatură și de concentrație. La temperatură constantă, valoarea scade pe măsură ce crește concentrația, devenind nulă la $X_i = 1$ (cînd substanța i devine pură). Pentru exemplificare, se dau valorile termenului $RT \ln X_i$, corespunzătoare diverselor concentrații, la temperatura $T = 300°K$:

X_i	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$RT \ln X_i$ (în cal/mol)	1 380	966	717	552	445	372	207	138	69	0

Deoarece, la $X_i = 1$, termenul $RT \ln X_i$ este zero, însemnează că, în astfel de condiții,

$$\mu_i^0 = G_i^0,$$

unde μ_i^0 este potențialul chimic al substanței pure. De aceea, ecuația care definește potențialul chimic al unui component i dintr-o soluție oarecare poate fi scrisă și astfel:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln X_i.$$

(Trebuie să se aibă mereu în vedere că, aici, μ_i^0 este energia liberă molară a componentului i în stare pură și în aceeași stare de agregare ca soluția.)

6. Variația potențialului chimic cu T și P

Potrivit relațiilor de mai sus, în condiții izoterme și izobare, potențialul chimic al unui component dintr-o soluție minerală oarecare scade pe măsură ce se micșorează concentrația componentului. Dacă, însă, rămîn constante concentrația și presiunea și se modifică doar temperatura fazei

minerale mixte, va avea loc o variație corespunzătoare a potențialului chimic, după cum urmează:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,X_i} = -\bar{S}_i,$$

unde $\bar{S}_i$ este entropia parțial molară a componentului i în soluția dată. Se observă că la X_i și P constante, potențialul chimic scade cu temperatura, ca și energia liberă, în general.

[Însă, trebuie să se aibă în vedere că entropia parțial molară, $\bar{S}_i$, a componentului din soluție este mai mare decît entropia molară a aceluiași component în stare pură, fapt subliniat mai înainte. În consecință, potențialul chimic al unei substanțe, în stare de soluție, scade mai repede decît energia liberă G_i^0 a aceleiași substanțe, în stare pură. Să ne referim, de pildă, la albit. În condițiile obișnuite de T și P, entropia molară a albitului pur este de 54 u.e. Același mol de albit, aflat într-un plagioclaz cu concentrația $X_{albit} = 0{,}1$, are o entropie cu circa 4,6 u.e mai mare decît albitul pur. De aceea, încălzirea izobară a albitului pur de la 300°K pînă la 900°K este însoțită de o micșorare a lui G^0_{albit} cu 54 kal, în timp ce potențialul chimic al albitului din plagioclaz (cu concentrația de 0,1 albit) se micșorează cu circa 57 kcal].

Relația dintre potențialul chimic și presiune este următoarea:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,X_i} = \bar{V}_i.$$

[În cazul substanței pure, energia liberă G_i^0 crește totdeauna cu presiunea, deoarece toate substanțele pure au volume molare pozitive. Nu același lucru se petrece în cazul soluțiilor, căci volumul parțial molar $\bar{V}_i$ al unei substanțe din soluție poate fi nu numai pozitiv, dar și zero sau chiar negativ. De aceea, în funcție de valorile lui $\bar{V}_i$, potențialul chimic al substanței în soluție poate să crească, să rămînă constant sau să se micșoreze, pe măsură ce presiunea crește.]

7. Activitatea componenților

Pentru soluțiile neideale, datorită faptului că $H_i - \bar{H}_i \neq 0$, relația:

$$\mu_i = G_i^0 + RT \ln X_i$$

devine inexactă, căci nu se ia în considerație și diferența de entalpie. Din motive de simplitate, se poate, totuși, scrie o relație similară:

$$\mu_i = G_i^0 + RT \ln a_i,$$

în care mărimea „a_i" este o funcție de concentrație, numită activitatea substanței i. Legătura dintre activitatea a_i și concentrația X_i este dată de relația : $a_i = \gamma_i X_i$ și deci :

$$\mu_i = G_i^0 + RT \ln X_i + RT \ln \gamma_i.$$

Aici mărimea γ_i este coeficientul de activitate al substanței „i" și el diferă de la o soluție la alta. La soluțiile foarte diluate, precum și la seriile izomorfe din domeniul cristalosoluțiilor, coeficientul este aproape egal cu 1. Pentru aceste categorii de soluții :

$$a_i = X_i$$

(ceea ce arată că activitatea poate fi concepută ca o concentrație corectată, iar coeficientul γ ca termen de corecție).

La soluțiile care se abat de la starea ideală, $\gamma_i > 1$, iar diferența $\gamma_i - 1$ crește, pe măsura abaterii soluției de la starea ideală. De aceea, pentru aceste categorii de soluții

$$a_i > X_i.$$

[Este limpede că între diferența $\gamma_i - 1$ și diferența $(H_i - \bar{H}_i)$, sau diferența $(V_i - \bar{V}_i)$, trebuie să fie o corelație directă. În consecință, dacă ne este cunoscut efectul caloric $(H_i - \bar{H}_i)$, care însoțește intrarea componentului în soluție, sau variația de volum $(V_i - \bar{V}_i)$, putem să determinăm coeficientul γ_i, implicit activitatea a_i; și invers. În general, la solu-

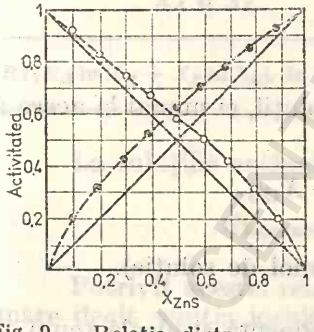
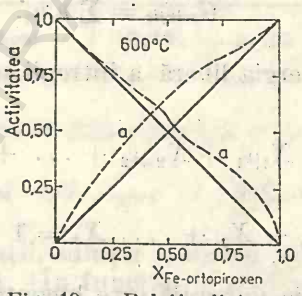


Fig. 9. — Relația dintre concentrație și activitatea componenților ZnS și FeS în sulfura mixtă (Fe, Zn)S.



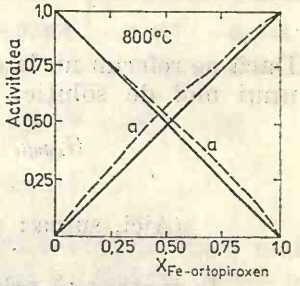


Fig. 10. — Relația dintre concentrație și activitatea enstatitului ($MgSiO_3$) și ferosilitului ($FeSiO_3$) în soluția solidă a piroxenului rombic, la temperaturile 600°C și 800°C (după Saxena, 1973).

țiile neideale, diferența dintre activitatea unui component și concentrația sa descrește cu diluția acestuia (vezi fig. 9 și 10). Legătura dintre concentrația X_i și activitatea a_i a componentului este dată de ecuația Gibbs-Duhem, care, în cazul unei soluții alcătuite din doi componenți (respectiv 1 și 2), apare sub această formă particulară :

$$X_1 \, d \ln a_1 = -X_2 \, d \ln a_2$$

sau :

$$\mathrm{d} \ln a = -\frac{X_2}{X_1} a \ln a_2 \Big].$$

Deoarece coeficientul γ este supraunitar, rezultă că $\ln \gamma$ este pozitiv și deci întregul termen $RT \ln \gamma > 0$. De aceea, potențialul chimic al componentului dintr-o soluție reală este mai mare decît într-o soluție ideală bineînțeles cu condiția să ne referim la aceeași concentrație X_i a componentului. [Albitul, de exemplu, poate forma nu numai o soluție ideală cu anortitul în plagioclaz; teoretic, el poate forma soluții neideale și cu alți componenți minerali, de pildă cu feldspatul ortoclaz. Însă, potențialul chimic al albitului din plagioclaz, la o concentrație dată, este totdeauna mai mic decît în oricare altă soluție neideală în care ar putea să existe.]

8. Energia liberă a soluțiilor minerale

Energia liberă totală a unei soluții minerale formată din $1,2,3 \ldots . k$ componenți este egală cu suma energiilor libere ale tuturor componenților din soluție. Deoarece energia liberă a unui component, i, din soluție este :

$$G_i = n_i \mu_i,$$

unde n_i este numărul de moli ai componentului i, rezultă că energia liberă a întregii soluții este :

$$G_{soluție} = \sum n_i \mu_i.$$

Dacă ne referim nu la energia liberă a întregii soluții, ci numai la aceea a unui mol de soluție,

$$G_{soluție} = X_1 \mu_1 + X_2 \mu_2 + \ldots + X_i \mu_k.$$

(Aici, suma : $X_1 + X_2 + \ldots . X_k = 1$ mol de soluție).

În ipoteza că soluția minerală este bicomponentă și ideală (cum ar fi, de exemplu, amestecul izomorf dintre forsterit și fayalit) și notînd componenții cu A și B, energia liberă a unui mol de soluție este :

$$G_{sol} = X_A \mu_A + X_B \mu_B = X_A G_A^0 + X_B G_B^0 + X_A RT \ln X_A + X_B RT \ln X_B.$$

Suma : $X_A G_A^0 + X_B G_B^0$ reprezintă energia liberă a componenților în stare pură, dar în proporții egale cu cele din soluție. Această sumă este, de fapt, egală cu energia liberă a unui sistem mineral format prin amestecul mecanic al mineralelor pure A și B; de aceea, o putem denumi „energie liberă a amestecului mecanic" și o vom nota cu simbolul $G_{(A,B)}^{a.m.}$.

Deci, energia liberă a soluţiei bicomponente ideale este:

$$G_{sol} = G^{a.m.}_{(A,B)} + X_A\,RT\,\ln X_A + X_B\,RT\,\ln X_B.$$

[Deoarece termenul $RT\,X_i\ln X_i$ este negativ, înseamnă că energia liberă a unei soluţii ideale, formate din i componenţi minerali, este mai mică decît energia liberă a unui amestec mecanic al componenţilor minerali, în stare pură. Diferenţa dintre cele două energii libere, conform relaţiei de mai sus, este:

$$X_A RT\ln X_A + X_B RT\ln X_B.]$$

Pentru cazul general al unei soluţii ideale, formate din $1,2,3\ldots k$ componenţi, energia molară a soluţiei este:

$$G_{sol} = \sum X_i G^0_i + \sum X_i RT\ln X_i.$$

Diferenţa dintre G_{sol} şi $G^{a.m.}_{(sol)}$ nu depinde de natura chimică a soluţiei ideale şi nici de starea ei de agregare. Ea depinde de numărul componenţilor, de concentraţiile acestora şi de temperatură. A se observa că,la acelaşi număr de componenţi şi la o temperatură dată, diferenţa este maximă cînd concentraţiile tuturor componenţilor sînt egale. De exemplu la soluţiile bicomponente diferenţa este maximă cînd $X_A = X_B = 0{,}5$, cum se poate vedea în mai jos — unde valorile sînt calculate pentru $T = 300°K$:

X_A şi X_B	$X_A = 0{,}1$ $X_B = 0{,}9$	$X_A = 0{,}2$ $X_B = 0{,}8$	$X_A = 0{,}3$ $X_A = 0{,}7$	$X_A = 0{,}4$ $X_B = 0{,}6$	$X_A = 0{,}5$ $X_B = 0{,}5$
$RT(X_A\ln X_A + X_B\ln X_B)$, în kcal	−0,191	−0,295	−0,351	−0,435	−0,448

La soluţiile neideale, energia liberă a unui mol de soluţie este:

$$G_{sol.neideală} = G_{sol.ideală} + RT\sum X_i\ln\gamma_i.$$

Potrivit acestei relaţii, soluţia neideală posedă o energie liberă mai mare decît soluţia ideală. [În funcţie de coeficienţii γ_i, energia liberă a soluţiei neideale poate fi egală, mai mică sau mai mare decît energia liberă a amestecului mecanic (fig. 11, *a*, *b* şi *c*).]

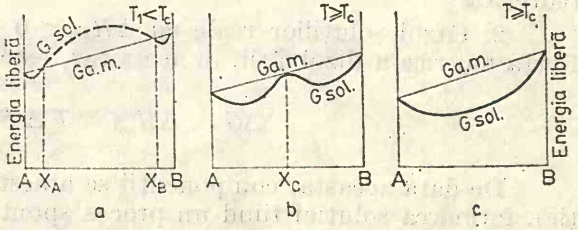


Fig. 11. — Energia liberă a unei soluţii binare: *a*, soluţie reală cu miscibilitatea parţială; *b*, soluţie reală cu miscibilitate totală; *c*, soluţie ideală.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

9. Forța motrice a miscibilității. Condiția de echilibru în soluții

Dizolvarea reciprocă a unor componenți se poate desfășura de la sine numai dacă în procesul de dizolvare are loc o micșorare a energiei libere a sistemului. Această micșorare, ΔG, constituie forța motrice a dizolvării spontane, care este dată de diferența:

$$\Delta G = G_{sol} - \sum G_i < 0,$$

unde $\sum G_i$ sînt energiile libere ale componenților în stare pură.

Cunoscînd că $G = H - TS$ și făcînd înlocuirile în ecuația de mai sus, obținem:

$$\Delta G = \Delta H_{sol} - T \Delta S_{sol}.$$

Aici, ΔH_{sol} este entalpia de dizolvare sau „căldura de dizolvare", adică variația entalpiei sistemului mineral în decursul dizolvării reciproce a componenților A și B. În funcție de semn, ΔH_{sol} poate fi pozitiv (proces endoterm) sau negativ (proces exoterm).

Mărimea ΔS_{sol} este entropia de dizolvare — ea este pozitivă, avînd în vedere dezordinea mai mare a stării de soluție, în comparație cu starea pură a componenților.

În multe cazuri, formarea spontană a soluției minerale este însoțită de un efect exoterm. Totuși, măsura forței motrice a dizolvării spontane nu o constituie efectul exoterm al procesului (deoarece se cunosc și dizolvări spontane endoterme).

În principiu, sînt posibile următoarele trei cazuri:

1. Cazul soluțiilor ideale, cînd $\Delta H_{sol} = 0$ și $\Delta S_{sol} > 0$. În acest caz, forța motrice este:

$$\Delta G = -T\Delta S_{sol} < 0.$$

Toate soluțiile solide și fluide diluate intră în această categorie. De aceea, se poate spune că, în condițiile termice ale scoarței terestre, componenții cristalini ai sistemelor minerale, indiferent de contrastul lor chimic sau structural, tind spontan să se dizolve reciproc, pînă la o anumită proporție, dependentă de natura componenților și de temperatură. Din acest punct de vedere, se poate spune că, în condițiile termice ale scoarței terestre, fazele cristaline sau fluide pure nu există decît ca o abstracție teoretică.

2. Cazul soluțiilor reale cu $\Delta H_{sol} < 0$ (efect exoterm) și $\Delta S_{sol} > 0$. Forța motrice a dizolvării, în acest caz, este:

$$\Delta G = \Delta H_{sol} - T \Delta S_{sol} < 0.$$

De data aceasta, componenții se amestecă integral (în orice proporție), formarea soluției fiind un proces spontan, cu efect caloric exoterm.

3. Cazul soluțiilor reale cu $\Delta H_{sol} > 0$ (efect endoterm) și $\Delta S_{sol} > 0$. Pentru acest ultim caz, semnul forței motrice depinde de valorile absolute ale mărimilor $[\Delta H_{sol}]$ și $[T\,\Delta S_{sol}]$, respectiv :

a) $\Delta G > 0$, cînd $[\Delta H_{sol}] > [T\,\Delta S_{sol}]$

b) $\Delta G < 0$, cînd $[\Delta H_{sol}] < [T\,\Delta S_{sol}]$.

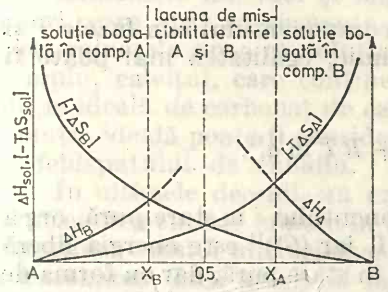


Fig. 12. — Relația dintre concentrația componenților și termenii ΔH și $T\Delta S$, în cazul soluției reale binare : $\Delta H_i = H_i^{sol} - H_i^0$, entalpia de dizolvare a componentului i, adică variația entalpiei componentului la formarea soluției binare ; $\Delta S_i = S_i^{sol} - S_i^0$, entropia de dizolvare a componentului ; X_A și X_B, concentrațiile de saturație ale componenților A și B.

La dizolvarea reciprocă a majorității componenților minerali se parcurg, teoretic, două etape :

— etapa inițială, de formare spontană a soluției foarte diluate, fără efect caloric ;

— etapa de formare spontană a soluției reale cu efect caloric endoterm, crescător ca valoare, proporțional cu concentrația componenților în soluție. În această etapă, ΔH_{sol} crește în valoare, începînd de la zero, pînă la o limită, cînd $[\Delta H_{sol}] = [T\Delta S_{sol}]$. Concentrația la care se asigură această egalitate reprezintă concentrația de saturație a componenților, la temperatura T ; ea dă limita de miscibilitate a componenților în condițiile termice date (fig. 12). În momentul cînd se atinge concentrația de saturație, soluția este la echilibru. De aceea, condiția de echilibru a soluțiilor poate fi formulată în două feluri :

a) Echilibrul dintre solvent și substanța dizolvată este stabilit în momentul cînd forța motrice a dizolvării este nulă :

$$[\Delta H_{sol}] = [T\Delta S_{sol}].$$

b) La echilibru, potențialul chimic al unuia și aceluiași component, repartizat în două sau mai multe faze, are aceeași valoare. Notînd potențialul chimic al componentului cu simbolul μ și fazele cu indicii superiori I, II.....f, condiția de echilibru se va scrie astfel :

$$\mu_i^{I} = \mu_i^{II} = \ldots = \mu_i^{f}.$$

10. Repartiția de echilibru a componenților în fazele minerale coexistente

Fie un component „*i*", repartizat în două faze minerale mixte coexistente, notate cu I și II. Potrivit celor afirmate mai sus, condiția de echilibru a componentului este dată de egalitatea:

$$\mu_i^{\mathrm{I}} = \mu_i^{\mathrm{II}},$$

unde μ_i^{I} și μ_i^{II} sînt potențialele chimice ale componentului *i* în fazele *I* și *II*. În raport cu definiția potențialului chimic, egalitatea mai poate fi scrisă și astfel:

$$(G_i^0)^{\mathrm{I}} + RT \ln a_i^{\mathrm{I}} = (G_i^0)^{\mathrm{II}} + RT \ln a_i^{\mathrm{II}}.$$

Aici $(G_i^0)^{\mathrm{I}}$ este energia liberă molară a componentului *i* în stare pură, organizat însă după modelul structural al fazei I, iar $(G_i^0)^{\mathrm{II}}$ este energia liberă molară a aceluiași component, de asemenea în stare pură, dar cu forma de organizare a fazei II. [Ca exemplu, putem să ne referim la rubidiu, pe care îl găsim în cantități mici atît în albit cît și în ortoza coexistentă. În acești feldspați alcalini, rubidiul apare sub forma componentului $RbAlSi_3O_8$, ca substituent parțial al albitului ($NaAlSi_3O_8$) și, respectiv, al ortozei ($KAlSi_3O_8$). Însă, în albit, componentul $RbAlSi_3O_8$ apare cu o stare de organizare triclinică, asemănătoare albitului, iar în feldspatul ortoclaz cu o organizare monoclinică — specifică sanidinei. Celor două stări de organizare ale componentului pur le vor corespunde, evident, energii libere diferite, chiar dacă ne referim la aceleași condiții externe.]

Din egalitatea potențialelor chimice ale componentului *i* în cele două faze, rezultă:

$$RT \ln \frac{a_i^{\mathrm{I}}}{a_i^{\mathrm{II}}} = \Delta G_i^0 \quad \text{sau:} \quad \ln \frac{a_i^{\mathrm{I}}}{a_i^{\mathrm{II}}} = \frac{\Delta G_i^0}{RT},$$

în care ΔG_i^0 este variația de energie liberă molară a componentului *i*, în stare pură, cînd se trece de la starea de organizare a fazei I în stare de organizare a fazei II, iar a_i^{I} și a_i^{II} sînt activitățile componentului *i* în cele două faze. La temperatură și presiune constante, termenul $\Delta G_i^0/RT$ este o constantă și deci:

$$\frac{\ln a_i^{\mathrm{I}}}{\ln a_i^{\mathrm{II}}} = \frac{\Delta G_i^0}{RT} = \text{const.}$$

de unde rezultă, în continuare, că:

$$\frac{\gamma_i^{\mathrm{I}} X_i^{\mathrm{I}}}{\gamma_i^{\mathrm{II}} X_i^{\mathrm{II}}} = K_D$$

Constanta K_D este numită constantă de repartiție a componentului în fazele coexistente (sau coeficient de distribuție). Aici X_i^I și X_i^{II} sînt concentrațiile de echilibru ale componentului i în fazele I și II, iar γ_i^I și γ_i^{II} sînt coeficienții de activitate corespunzători acestor concentrații. La soluțiile diluate (cum este și în cazul rubidiului repartizat în feldspați), coeficienții de activitate sînt aproximativ egali cu 1 și, în acest caz,

$$\frac{X_i^I}{X_i^{II}} = K_D.$$

Mineralele din roci și minereuri conțin o mulțime de componenți minori, care apar ca elemente urmă. Față de acești componenți minori, fazele minerale apar ca soluții foarte diluate, cu comportare ideală. De exemplu, calcitul, care conține urme de stronțiu, poate fi considerat o soluție ideală de carbonat de calciu și carbonat de stronțiu, după cum tot o soluție ideală poate fi considerat și feldspatul alcalin, care conține urme ale feldspatului de rubidiu.

În ultimele decenii, au crescut considerabil observațiile asupra repartiției elementelor minore în fazele minerale coexistente. Stabilirea concentrațiilor acestor microelemente în faze, printre altele, vine să răspundă la întrebarea dacă asociația minerală dată a ajuns sau nu la echilibru chimic, în decursul evoluției sale. Pe această cale răspunsul îl putem obține comparînd valorile date de măsurători cu cele teoretice, deduse pe baza coeficientului de repartiție. Astfel, în cazul componentului i, repartizat în două faze, care se comportă ca soluții ideale, concentrațiile de echilibru ale componentului în cele două faze, la temperatură constantă, trebuie să stea în relația liniară:

$$X_i^I = K_D X_i^{II}.$$

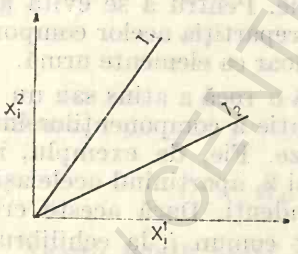


Fig. 13. — Repartiția ideală de echilibru a unui component în două faze coexistente, la temperaturile T_1 și T_2 (aici $T_2 > T_1$): X_i^1, concentrația de echilibru a componentului i în faza 1; X_i^2, concentrația de echilibru a componentului i în faza 2.

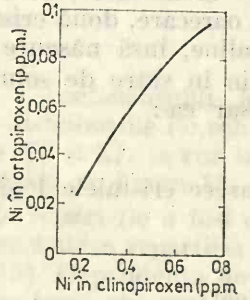


Fig. 14. — Repartiția de echilibru a Ni în piroxenii rombici și monoclinici care coexistă în paragenezele complexului Stillwater (după Mc. Callum, 1968, citat de Saxena, 1973).

Cu alte cuvinte, dacă cele două minerale 1 și 2 sînt în echilibru chimic, concentrația componentului dintr-o fază crește direct proporțional cu concentrația sa din cealaltă fază (fig. 13). Dacă repartiția nu satisface

relația de mai sus, se consideră că între fazele minerale nu s-a atins echilibrul chimic.

Repartiții de echilibru sînt remarcate în multe minerale din roci magmatice, metamorfice, precum și în minereuri. Ca exemplu poate servi repartiția nichelului în piroxenii coexistenți din complexul Stillwater (fig. 14). Repartiția liniară a nichelului în clinopiroxeni și ortopiroxeni arată că asociația minerală din acest complex s-a apropiat de condiția echilibrului chimic. O repartiție asemănătoare o are nichelul în biotitul și hornblenda din charnockite sau din rocile plutonice.

Există însă și cazuri cînd distribuția unui element în două minerale coexistente nu arată o regularitate evidentă. Distribuții neregulate se întîlnesc mai frecvent în rocile vulcanice, roci consolidate relativ rapid. În acest caz, am putea presupune că, din motive cinetice, componenții nu au ajuns încă la repartiții de echilibru. În plus, la rocile vulcanice trebuie să avem în vedere și eventualitatea unor deplasări sensibile ale cristalelor unele în raport cu altele, înainte de a se definitiva consolidarea. Chiar dacă la un moment dat între două cristale vecine, să zicem, de olivină și piroxeni, se stabilește un echilibru în repartiția componenților comuni, este posibil ca, ulterior, datorită mișcării magmei în care sînt suspendate cele două cristale, acestea din urmă să se depărteze, ajungînd în vecinătatea altor cristale, față de care nu mai sînt în echilibru. De aceea, în cazul rocilor vulcanice și chiar al rocilor magmatice plutonice, se impune să alegem cu mult discernămînt termenii minerali pe care dozăm componenții.

De asemenea, trebuie să avem în vedere că repartiția de echilibru a componenților în soluțiile mai concentrate nu este în toate cazurile simplă, ca în figurile comentate mai sus. [În soluțiile solide reale, concentrațiile de echilibru ale unui component în fazele coexistente sînt influențate de coeficienții γ_i]. În soluțiile reale concentrate, raportul dintre concentrațiile de echilibru ale unui component dat poate fi modificat chiar și de concentrațiile celorlalți componenți din soluție. Pentru a se evita aceste complicații, este de preferat să se urmărească repartiția acelor componenți foarte diluați, care apar în soluțiile minerale doar ca elemente urmă.

Un răspuns mai rapid la întrebarea dacă o rocă a atins sau nu echilibrul chimic, îl obținem prin simpla comparație a componenților în cristalele coexistente, care aparțin aceleiași faze. Fie, de exemplu, într-o rocă oarecare, două cristale independente, 1 și 2, aparținînd aceleiași faze cristaline, însă născute din germeni independenți. Dacă aceste cristale conțin în stare de soluție același component comun i, la echilibru este necesar ca:

$$\mu_i^1 = \mu_i^2.$$

Deoarece cristalele 1 și 2 aparțin aceleiași faze, rezultă:

$$(G_i^0)^1 = (G_i^0)^2$$

și deci:

$$a_i^1 = a_i^2$$

sau:

$$\gamma_i^1 X_i^1 = \gamma_i^2 X_i^2.$$

Avînd în vedere că $\gamma_i^1 = \gamma_i^2$, rezultă, în continuare, că, la echilibru,

$$X_i^1 = X_i^2.$$

Pentru cazul general, cînd ne referim la toate cele n cristale homofazice, condiția de echilibru este:

$$X_i^1 = X_i^2 \ldots\ldots = X_i^n.$$

Cu alte cuvinte, condiția de echilibru chimic a cristalelor, care aparțin aceleiași faze, este ca toate cristalele vecine să aibă o concentrație identică cu cea a componentului pe care îl conțin în stare de soluție solidă, indiferent de faptul dacă acesta este component minor sau major.

11. Repartiția de echilibru a componenților, ca geotermometru al sistemelor minerale

Repartiția componenților în fazele minerale coexistente este adesea folosită pentru indicarea temperaturii de formare a fazelor. Baza teoretică o constituie dependența de temperatură a coeficientului de repartiție K_D, iar premisele de lucru sînt presupunerile că mineralele coexistente au ajuns la echilibrul chimic în timpul formării și că repartiția de echilibru de la temperaturi înalte se conservă și la temperaturi joase.

Formula explicită a relației dintre coeficientul K_D și temperatură poate fi ușor dedusă. Într-adevăr, știind că:

$$K_D = a_i^{\mathrm{I}}/a_i^{\mathrm{II}}, \text{ sau: } K_D = X_i^{\mathrm{I}}/X_i^{\mathrm{II}} \text{ (soluții ideale)}$$

și că:

$$\ln \frac{a_i^{\mathrm{I}}}{a_i^{\mathrm{II}}} = \frac{\Delta G^0}{RT},$$

deducem:

$$K_D = e^{(\Delta G_i^0/RT)} = 10^{(\Delta G^0/2{,}3RT)}.$$

Aceste relații arată variația exponențială a coeficientului K_D cu temperatura. De aceea, la diversele temperaturi, distribuțiile de echilibru ale componentului i în fazele I și II, în diagramele X_i^{II} și X_i^{I}, se vor înscrie pe linii cu pante diferite, fapt deja arătat mai înainte, în figura 13.

Variația cu temperatura a coeficientului de repartiție a fost verificată în mai multe cazuri. Pentru exemplificare, prezentăm repartiția componentului minor CdS în galenă și sfalerit (fig. 15). Dependența de temperatură a coeficientului de repartiție, dedusă pe baza observațiilor din natură, este în multe cazuri destul de clară. Totuși, atunci cînd dorim să folosim această relație ca geotermometru (respectiv ca indicator al temperaturii de formare a mineralelor), este necesar să acordăm toată atenția evoluției în general a rocii, ca premisă de interpretare. Într-un fel va fi,

de pildă, rezultatul dacă se pornește de la premisa că mișcarea (difuzia) componenților a încetat odată cu cristalizarea mineralelor și în alt fel, dacă plecăm de la premisa că difuzia a continuat pe un larg interval termic. În primul caz, coeficientul de repartiție ne dă, într-adevăr, indicații asupra temperaturii la care au crescut cristalele, pe cînd în al doilea caz, el arată doar ultima temperatură la care s-a stabilit echilibrul chimic al componenților.

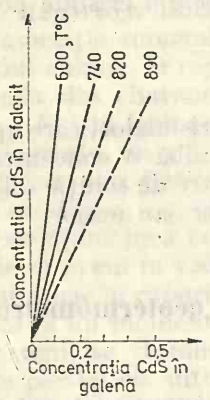


Fig. 15. — Distribuția componentului CdS între galenă și sfalerit, dedusă experimental (după Bethke și Barton, 1971).

12. Solubilitatea substanțelor minerale funcție de temperatură

Relația dintre solubilitate și temperatură, în condiții izobare, poate fi ușor dedusă plecînd de la situația simplă cînd :

a) substanța solubilă, A, este monocomponentă și dizolvarea ei într-o altă substanță este congruentă ;

b) soluția rezultată în urma dizolvării se comportă ideal.

Din condiția de păstrare a echilibrului, în timpul schimbării izobare a temperaturii și concentrației substanței A în faza B, și anume :

$$- S_A \, dT = - S_A^{sol} \, dT + RT \, d \ln X_A,$$

se deduce :

$$\left(\frac{\partial X_A}{\partial T} \right)_P = \frac{(S_A^{sol} - S_A)}{RT} \cdot X_A,$$

unde X_A este concentrația de echilibru (solubilitatea) a componentului A în faza B, iar S_A și S_A^{sol} sînt entropiile substanței A în stare pură și, respectiv, în soluția B.

Diferența $S_A^{sol} - S_A$ reprezintă entropia de dizolvare a componentului și este pozitivă în marea majoritate a cazurilor. Excepțiile sînt rare, ca de exemplu cazul dizolvărilor unor gaze în faze condensate (lichide sau solide). De aceea, pentru majoritatea cazurilor (de dizolvare a solidelor în alte solide, a solidelor în fluide și fluidelor în fluide), solubilitatea crește cu temperatura, dat fiind că entropia de dizolvare este pozitivă. În consecință, dacă la temperaturi relativ mici avem două substanțe minerale solide (sau lichide) și care manifestă doar o solubilitate reciprocă limitată, ne putem aștepta ca, la temperaturi mai înalte, solubilitatea să fie totală. Temperatura minimă la care substanțele considerate manifestă o miscibilitate totală se numește temperatura critică a soluției. La presiune constantă, temperatura critică a unei soluții este și ea o constantă care delimitează domeniul termic al miscibilității totale de acela al miscibilității parțiale. Acest fapt este ilustrat în figura 16, unde este redată solubilitatea

reciprocă a albitului ($NaAlSi_3O_8$) și a feldspatului potasic ($KAlSi_3O_8$). Peste temperatura critică, albitul și feldspatul potasic se amestecă în orice proporție, formînd un singur feldspat alcalin mixt. Sub temperatura critică, însă, la echilibru, coexistă două soluții feldspatice parțiale, și anume : o soluție solidă, bogată în albit (B), și o a doua soluție solidă, relativ bogată în feldspat potasic (A). Practic, sub temperatura critică a acestui sistem mineral, putem vorbi de un albit B, care conține în soluție solidă o oare-

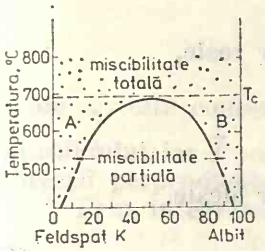


Fig. 16. — Miscibilitatea feldspaților alcalini, funcție de temperatură, în absența apei (după Bowen, 1928).

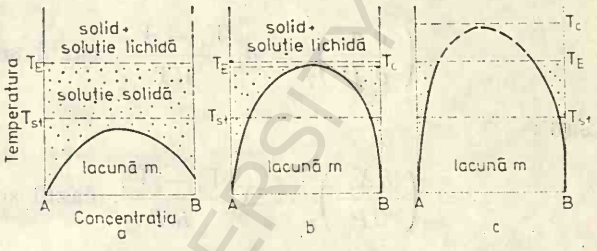


Fig. 17. — Poziția temperaturii critice T_c a soluției binare față de temperatura minimă de topire T_E a sistemului : *a*, sisteme la care $T_c < T_E$; *b*, sisteme la care $T_c = T_E$; *c*, sisteme la care $T_c > T_E$; (aici, T_{st} = temperatura de referință).

care cantitate de feldspat potasic, precum și de un feldspat potasic A, care conține în soluție solidă o cantitate de albit.

În acord cu relația de mai sus, prin ridicarea temperaturii, toate mineralele solide încep să se dizolve unele în celelalte, însă nu neapărat toate acestea au temperaturi critice reale. Motivul este că multe sisteme minerale solide ajung să se topească înainte de a se ajunge la o miscibilitate totală. Din acest punct de vedere, sistemele minerale pot fi grupate în două categorii (fig. 17) :

1. Sisteme la care temperatura critică a miscibilității (T_C) se găsește sub temperatura minimă de topire a sistemului (T_E), sau egală cu aceasta. La aceste sisteme, în domeniul termic cuprins între T_C și T_E, există o singură fază solidă mixtă, pe cînd în domeniul termic situat sub T_C se găsesc numai miscibilități parțiale și, deci, pot exista două sau mai multe faze. Sistemul albit — feldspat potasic corespunde acestui caz.

2. Sisteme la care temperatura critică este doar virtuală, fiind amplasată peste temperatura de topire. Se subînțelege că, în acest caz, termenii sistemului solid nu pot avea decît o solubilitate parțială. Miscibilitatea poate fi totală numai în stare lichidă, fapt care se întîlnește la majoritatea substanțelor minerale (ca de exemplu substanțele cuarț-albit, cuarț-feldspat potasic, cuarț-diopsid, etc.). De pildă, în stare solidă, cuarțul nu poate dizolva decît cantități foarte mici de albit, aproape neglijabile și, deși solubilitatea albitului în cuarț crește cu temperatura, ea rămîne, totuși, foarte mică, pînă la temperatura de topire a sistemului, cînd silicea topită devine complet miscibilă abia cu albitul lichid.

13. Influenţa presiunii asupra miscibilităţii mineralelor

Plecînd din nou de la condiţia de echilibru a soluţiilor (vezi paragraful III. 9) şi ţinînd seama de modul cum variază potenţialul chimic cu presiunea, putem deduce că activitatea de saturaţie a_i a unui component oarecare i (respectiv concentraţia de saturaţie X_i a acestuia) şi presiunea totală (P) stau în următoarea relaţie :

$$\left(\frac{\partial a_i}{\partial P}\right)_T = a_i \frac{V_i - \bar{V}_i}{RT}, \text{ cazul soluţiilor reale,}$$

sau :

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial P}\right)_T = X_i \frac{V_i - \bar{V}_i}{RT}, \text{ cazul soluţiilor ideale.}$$

Aici mărimea V_i reprezintă volumul molar al substanţei i în stare pură, iar $\bar{V}_i$ volumul molar al acesteia în soluţie (volumul parţial molar).

Aceste relaţii arată că miscibilitatea substanţei este influenţată de presiune numai dacă $V_i \neq \bar{V}_i$, şi anume :

1. Dacă $V_i > \bar{V}_i$ (respectiv dacă dizolvarea este însoţită de o micşorare de volum), creşterea presiunii determină o creştere a solubilităţii substanţei. La dizolvarea substanţelor gazoase şi lichide, unde procesul este însoţit de o foarte mare micşorare de volum, creşterea presiunii determină o apreciabilă creştere a solubilităţii. La dizolvarea lichidului în lichid sau solid, efectul presiunii asupra miscibilităţii este incomparabil mai slab. Mai mult decît atît, la soluţiile foarte diluate, unde efectul de volum al dizolvării este aproape nul, practic solubilitatea nu este influenţată de presiune. Totuşi, în cazul soluţiilor limitate (parţiale), extrem de răspîndite în natură, cu comportament de soluţii reale, diferenţele mici între V_i şi $\bar{V}_i$ devin importante dacă presiunea variază cu amplitudini foarte mari. De pildă, dacă la presiunile mici de la suprafaţa scoarţei terestre multe minerale manifestă o miscibilitate extrem de limitată (de cele mai multe ori din cauza înseşi a diferenţelor mari V_i şi $\bar{V}_i$), la presiunile de la baza crustei terestre şi cu atît mai mult din manta, acestea pot deveni complet miscibile.

2. În cazurile inverse, cînd $V_i < \bar{V}_i$ (cînd dizolvarea este însoţită de o creştere de volum), creşterea presiunii determină o scădere a solubilităţii. [La cristalosoluţii, acest caz este probabil mai rar. Din păcate, sînt puţine informaţii cu privire la volumele parţial molare ale componenţilor minerali, în diferite cristalosoluţii. Putem face, totuşi, afirmaţia calitativă că soluţia cristalină care are o densitatea mai mare decît aceea dedusă din densităţile componenţilor puri, volumele $\bar{V}_i$ sînt mai mici decît volumele V_i, şi invers. În primul caz, creşterea presiunii favorizează miscibilitatea substanţelor cristalizate, pe cînd în cel de-al doilea caz o defavorizează.]

14. Influența stressului asupra solubilității solidelor în fluide

Echilibrele dintre solide și soluțiile fluide pot fi sensibil influențate de stress, avîndu-se în vedere că stressul determină o variație a presiunii exclusiv a fazelor solide, netransmițîndu-se fluidelor. Se poate ușor deduce că, în acest caz, stressul și solubilitatea substanței solide în fluid stau în relația:

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial \vec{P}}\right)_T = X_i \frac{V_s}{RT},$$

unde X_i este concentrația substanței solide în fluid, V_s volumul molar al solidului, iar $\vec{P}$ media celor trei componente ale stressului, în cele trei direcții perpendiculare Z_1, Z_2, Z_3.

Prin integrarea ecuației de mai sus, obținem:

$$V_s(\vec{P}_2 - \vec{P}_1) = RT \ln \frac{X_2}{X_1},$$

de unde:

$$\ln X_2 = \ln X_1 + \frac{V_s}{RT}(\vec{P}_2 - \vec{P}_1)$$

sau:

$$X_2 = X_1 \exp\left(\frac{V_s}{RT} \Delta\vec{P}\right).$$

Rezultă, deci, că influența stressului asupra solubilității este în funcție exclusiv de volumul molar al solidului. La temperatură constantă, creșterea stressului determină întotdeauna o creștere a solubilității, proporțional cu volumul molar al substanței solide. De pildă, la temperatura de 25°C, creșterea stressului cu 1 000 atm determină o creștere a solubilității cuarțului ($V_s = 22$ cm^3) de 2,6 ori, a calcitului ($V_s = 37$ cm^3) de 6,5 ori, a distenului ($V_s = 44$ cm^3) de 5,9 ori, a andaluzitului ($V_s = 51{,}5$ cm^3) de 8,1 ori, iar a albitului ($V_s = 100$ cm^3) de 59 de ori. Se subînțelege că dacă stressul acționează asupra unei asociații de minerale, aflată în echilibru cu o soluție de pori fluidă, va avea loc o dizolvare suplimentară a tuturor solidelor, micșorîndu-se astfel masa solidelor. Dar, în același timp, se pot schimba înseși raporturile cantitative dintre solide, în sensul că mineralele mai puțin dense (cu volume molare mari) își micșorează proporția față de mineralele mai dense. Creșterea stressului are probabil o implicație ceva mai mare în cazul modificațiilor polimorfe — care coexistă în aceeași parageneză — cum sînt, de exemplu, distenul, andaluzitul și sillimanitul, din șisturile cristaline. În astfel de situații, creșterea stressului poate duce la o dizolvare totală a modificațiilor mai puțin dense și conservarea modificațiilor mai dense. Scăderea stressului poate conduce la procesul contrar.

15. Influența suprafeței de separație solid-fluid asupra solubilității

Un alt factor care poate influența solubilitatea mineralelor solide în fluide îl reprezintă și suprafața de separație dintre faza solidă și soluția fluidă. Suprafața mineralului solid depinde de gradul de fragmentare a mineralului, crescînd pe măsură ce se micșorează dimensiunile cristalelor. Evident, creșterea suprafeței totale a minereului solid cu o mărime ΔA atrage după sine o creștere egală a suprafeței fluidului înconjurător, avînd în vedere că suprafața de separație este comună ambelor faze. Dacă ne referim însă nu la suprafețele totale, ci la suprafețele molare, variațiile de suprafață pot să nu mai fie egale, căci suprafețele molare depind de masele celor două faze. Astfel, presupunînd că masa fluidului este mult mai mare decît masa mineralului solid, la aceeași variație a suprafeței totale vom avea o variație a suprafeței molare mult mai mare la solid, decît la fluid. În acest caz, putem presupune că suprafața fluidului rămîne constantă, singura variabilă fiind suprafața molară a solidului. Dacă ne referim la acest caz particular, variației suprafeței molare ∂A a solidului îi corespunde o variație $\partial\mu$ a potențialului chimic. Referindu-ne la un solid monocomponent, menținerea echilibrului dintre solid și dizolvantul fluid, pe timpul variației suprafeței, presupune egalitatea:

$$\partial\mu = \sigma\, \partial A$$

sau:

$$RT\partial \ln X = \sigma\, \partial A,$$

de unde rezultă

$$(\partial X/\partial A)_{T,P} = X\sigma/RT$$

(unde σ este tensiunea superficială a solidului la interfața cu fluidul, iar X concentrația de echilibru a substanței solide în fluid).

Din această ecuație, rezultă că o creștere a suprafeței molare a solidului atrage după sine o creștere corespunzătoare a solubilității solidului în fluid. Cu alte cuvinte, cu cît dimensiunea medie a cristalelor este mai mică, cu atît este mai mare solubilitatea acestora în fluide. Consecința este că dacă în același fluid există cristale cu dimensiuni diferite, cristalele cu dimensiune mai mică, avînd o solubilitate mai mare, se pot dizolva, iar cristalele mai mari, cu solubilitate mai mică, pot crește.

Aprecierea cantitativă a creșterii solubilității cu micșorarea dimensiunii cristalelor este condiționată de cunoașterea valorilor reale ale tensiunilor superficiale la interfața cristal-fluid. Din păcate, aceste date nu ne sînt încă cunoscute. S-a arătat deja în capitolul anterior că tensiunile superficiale au valori variabile, depinzînd de temperatura, impuritățile adsorbite pe suprafețe și, evident, de natura cristalului și a fluidului adiacent. În unele cazuri, tensiunile superficiale sînt de ordinul miilor de ergi/cm^2, dar în alte cazuri pot fi mult mai mici. Luînd totuși, orientativ, o ten-

siune de 100 ergi/cm² ($\simeq 10^{-5}$ cal/cm²), pe baza ecuaţiei de mai sus, putem calcula că un cristal cubic cu muchia $a = 10^{-9}$ cm are o solubilitate de cîteva ori mai mare decît a unui cristal cu muchia de un centimetru.

16. Aspecte ale solubilităţii gazelor în apă

La temperaturile obişnuite ale scoarţei şi atmosferei, gazele minerale comune (CO_2, H_2S, HCl etc.) prezintă o miscibilitate totală cu vaporii de apă. În schimb, gazele minerale manifestă o miscibilitate limitată în apa lichidă, fiind controlată de natura acestora, de temperatura şi presiunea parţială a gazelor. Avînd în vedere că apa are o moleculă polară, gradul de miscibilitate a gazelor în apa lichidă depinde, în bună măsură, de caracterul polar sau nepolar al gazelor. Astfel, gazele polare (CO_2, H_2S, HF, HCl etc.) au o miscibilitate mult mai mare în apa lichidă decît gazele nepolare, (cum sînt hidrogenul şi gazele inerte).

Ecuaţia generală care stabileşte relaţia dintre solubilitate şi temperatură capătă următoarea formă particulară, în cazul concret al solubilităţii gazelor în lichidul apos:

$$\ln X_g^1 = \frac{S_1 - S_g(T - T_0)}{RT},$$

unde:

X_g^1 = concentraţia de saturaţie a gazului în lichid;

S_g = entropia substanţei i, în stare gazoasă, la temperatura T;

S_1 = entropia aceleiaşi substanţe i, însă în stare lichidă, la temperatura T;

T_0 = temperatura de lichefiere a gazului i.

Diferenţa $S_1 - S_g$ are valoarea negativă, avînd în vedere că entropia gazului este întotdeauna mai mare decît cea a lichidului, iar diferenţa $T - T_0$ este pozitivă, deoarece temperatura de lichefiere T_0 a gazelor este mai mică decît temperatura, T, la care se găseşte solventul lichid.

Relaţia de mai sus ne arată că solubilitatea maximă a gazelor în lichide este atunci cînd termenul din dreapta ecuaţiei devine egal cu zero, ceea ce corespunde situaţiei cînd $T = T_0$. De aici rezultă că solubilitatea maximă a gazelor lichide este atinsă la temperatura de lichefiere a gazului şi scade odată cu creşterea temperaturii. (Înseamnă, deci, că în apa lichidă, gazele manifestă o solubilitate retrogradă, adică descrescătoare cu temperatura.)

Relaţia dintre presiune şi solubilitatea gazelor în apa lichidă este directă, în sensul că odată cu creşterea presiunii gazului creşte şi solubilitatea sa. Dacă există un amestec de mai mulţi componenţi gazoşi, concentraţiile lor de saturaţie în apa lichidă vor fi direct proporţionale cu presiunile parţiale ale componenţilor gazoşi. (Unele excepţii de la această regulă apar în cazurile cînd între gaz şi apa lichidă apar interacţiuni chimice.)

17. Solubilitatea mineralelor solide în apă

Datele experimentale întreprinse pînă acum arată că, la temperaturi și presiuni obișnuite, solubilitatea mineralelor solide în apa lichidă se comportă foarte diferit. Unele minerale, ca de exemplu halogenurile de Na și K, au o solubilitate relativ mare în apă, pe cînd majoritatea celorlalte minerale petrogenetice și metalogenetice (silicați, oxizi și sulfuri) manifestă o solubilitate foarte mică în apă pură. La aceste ultime minerale, solubilitatea crește cu temperatura, deosebindu-se astfel de carbonați și unii sulfați, care au o solubilitate retrogradă în apa lichidă, cel puțin pe intervalul termic cuprins între 0°—300°C. (Numai în raport cu presiunea solubilitatea în apă a tuturor mineralelor solide este asemănătoare, în sensul că între presiunea și solubilitate este o relație directă.)

Un fapt stabilit experimental este că la temperatură și presiune constantă, solubilitatea în apă a unuia și aceluiași mineral poate fi influențată de natura celorlalți componenți dizolvați. Astfel, prezența în apă a unor componenți, ca NaCl, determină o creștere a solubilității calcitului, fluorinei etc. De asemenea, prezența halogenurilor în soluție poate determina formarea unor ioni complecși, ca $(SiF_6)^{2-}$, $(Al\ F_6)^{3-}$ etc., ce influențează apreciabil solubilitatea mineralelor purtătoare de siliciu și aluminiu. Prin intermediul unor astfel de complecși ionici se realizează o creștere considerabilă a solubilității sulfurilor de Pb, Zn, Cu etc. care, în apa pură, au o solubilitate extrem de redusă.

Tot exprimental s-a stabilit că unul și același mineral solid este dizolvat atît de apa lichidă, cît și de vaporii coexistenți, însă în proporții diferite. La echilibru, distribuția solidului dizolvat în apa lichidă și vaporii de apă este dependentă de densitățile celor două faze. În acord cu experiențele lui Stirikovici și colab. (1960, după Barnes, 1967), solubilitatea în faza mai densă (lichidă) este mai mare decît în faza de vapori. Astfel, concentrațiile de echilibru ale mineralului în soluție de vapori și cea lichidă stau în raporturile :

$$\frac{X_v}{X_l} = \left(\frac{\rho_v}{\rho_l}\right)^n = K_D,$$

unde K_D este coeficientul de distribuire, X_v și X_l — concentrațiile în vapori și lichid, exprimate în procente, ρ_v și ρ_l densitățile vaporilor și lichidului, iar n este o constantă care diferă de la o substanță la alta. Astfel, pentru SiO_2, $n = 1{,}9$; pentru NaCl, $n = 4{,}4$; pentru Na_2SO_4, $n = 8{,}4$; pentru $CaSO_4$, $n = 8{,}4$ etc. Rezultă de aici că, în faza de vapori, solubilitatea mineralelor solide este cu mult mai mică decît în apa lichidă coexistentă, diferențele crescînd, pe măsură ce scade diferența dintre densitatea vaporilor și lichidul coexistent.

Această stare de fapt are o importanță geologică deosebită. Ea arată că vaporizarea soluțiilor apoase lichide este acompaniată de precipitarea masivă a conponenților, ceea ce este de așteptat în cazul depunerilor din soluțiile hidrotermale.

VI

GRADIENȚII ENERGIEI LIBERE ÎN SISTEMELE GEOLOGICE

1. Definirea gradientului energetic

Toate substanțele minerale se găsesc în spații geologice tridimensionale, uneori de ordinul de mărime al miilor de km³. Într-un spațiu cu dimensiuni atît de mari, temperatura, presiunea, altitudinea, suprafața specifică și concentrația uneia și aceleiași substanțe pot să difere de la un loc la altul, determinînd astfel o variație a energiei libere cu distanța. Variația energiei libere molare a uneia și aceleiași substanțe pe o direcție oarecare reprezintă gradientul energiei libere pe direcția dată. Pe scurt, gradientul energiei libere poate fi definit astfel:

$$\text{grad. } G = \frac{dG}{dZ},$$

sau:

$$\text{grad. } G = \frac{\Delta G}{\Delta Z}.$$

(Aici Z este coordonata spațială la care ne referim, iar dG și ΔG reprezintă diferența infinit mică, sau finită, dintre G_2, în punctul Z_2, și G_1, în punctul Z_1).

Avîndu-se în vedere că:

$$dG = -S\,dT + V\,dP + Mg\,dh + \sigma\,dA + \left(\frac{\partial G}{\partial X_i}\right) dX_i,$$

forma explicită a gradientului energiei libere este următoarea:

$$\text{grad. } G = -S\left(\frac{\partial T}{\partial Z}\right)_{(P,h,A,X)} + V\left(\frac{\partial P}{\partial Z}\right)_{(T,h,A,X)} +$$

$$+ Mg\left(\frac{\partial h}{\partial Z}\right)_{(T,P,A,X)} + \left(\frac{\partial A}{\partial Z}\right)_{(T,P,h,X)} + \frac{\partial G}{\partial X}\left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care derivatele: $(\partial T/\partial Z)_{(P,h,A,X)}$, $(\partial P/\partial Z)_{(P,h,A,X)}$ ș.a.m.d. reprezintă gradienții factorilor T, P etc. pe direcția lui Z. (Aici, ca și în continuare, prin indicii din dreapta jos ai parantezei sînt desemnați factorii constanți.)

În funcție de sensul direcției Z, gradientul energiei libere poate fi pozitiv sau negativ, gradientul pozitiv fiind în sensul în care energia liberă crește, iar cel negativ în sensul contrar.

Dacă ne referim la un component oarecare, în locul termenului de energie liberă molară se poate folosi noțiunea de potențial chimic și implicit noțiunea de „gradient al potențialului chimic" care va fi notat prin simbolul „grad μ_i". Pentru fazele monocomponente,

$$\text{grad.}\, G = \text{grad}\, \mu_i,$$

adică gradientul energiei libere al fazei este identic ca valoare și sens cu gradientul potențialului chimic al componentului.

Dacă faza este policomponentă, energia liberă molară a fazei este: $G_f = \sum G_i X_i$ și, de aceea, gradienții energiei libere ai fazei mixte pot să nu coincidă cu gradienții μ_i ai fiecărui component luat în parte. În faza mixtă, fiecare component poate avea propriul său gradient μ, chiar cu sensuri contrare. Gradientul energiei libere al întregii faze are mărimea și sensul dat de suma algebrică a tuturor gradienților de potențial chimic:

$$\text{grad.}\, G_{(\text{fază mixtă})} = \text{grad} \cdot \mu_1 + \text{grad.}\, \mu_2 + \ldots + \text{grad.}\, \mu_k.$$

În acord cu această ecuație, existența unui gradient G în faza mixtă presupune neapărat și gradienți μ_i (dar nu este valabilă și reciproca, deoarece componenții pot avea grad μ_i egali, dar cu sensuri contrare). Evident, se poate vorbi de gradienți energetici nu numai la nivelul componenților sau fazelor, dar și la nivelul corpurilor polifazice (roci, complexe de roci, magme etc.). În acest caz, gradientul corpului polifazic este egal cu suma algebrică a gradienților fazelor $1,2 \ldots\ldots f$.

$$\text{grad.}\, G_{(\text{corp})} = \text{grad.}\, G_1 + \text{grad.}\, G_2 + \ldots + \text{grad.}\, G_f.$$

2. Gradientul energetic și mecanismul transportului spontan

Din punctul de vedere al termodinamicii, sistemul geologic care posedă gradienți ai energiei libere este instabil, tendința sa fiind înlăturarea gradienților. Calea de înlăturare a gradienților este transportul substanței dinspre punctele cu energii libere mai mari spre cele cu energii libere mai mici. În ultimă instanță, prin acest transport, energiile libere molare se vor micșora și se vor uniformiza în tot spațiul sistemului considerat. Micșorarea generală a energiei libere, ca urmare a desființării gradienților G, reprezintă forța motrice a transportului substanței minerale.

Avîndu-se în vedere că existența gradienților de energie liberă la nivelul fazelor și corpurilor geologice polifazice implică gradienți la nivelul

componenților, deplasarea substanței minerale însemnează, în primul rînd, și neapărat, deplasarea componenților. Mișcarea individuală a componenților în sensul descrescător al gradientului μ, sub formă de ioni, atomi, molecule sau grupări moleculare cu dimensiuni subcoloidale, este denumită difuzie. În interiorul fazelor mixte, cu mare extindere în spațiul geologic, în care există gradienți μ_i cu sensuri diferite, difuzia componenților va avea și ea sensuri diferite. În cazul că gradienții μ_i au același sens, difuzia într-o singură direcție a tuturor componenților determină, de fapt, o deplasare a întregii faze, în sensul descrescător al gradientului. Dacă această fază este solidă și reprezentată prin numeroase cristale, împrăștiate într-un spațiu geologic dat, deplasarea prin difuzie a fazei presupune o dizolvare a cristalelor în punctele cu energii libere mai mari, transportul componenților în mediul dizolvant, în sensul descrescător al gradientului μ, și o reprecipitare a componenților pe cristalele situate în punctele care asigură energiile libere cele mai mici.

Pentru cazurile particulare, cînd gradienții fazelor coincid ca direcții și sens cu gradienții potențialelor chimice, în afara mișcării difuzionale, uneori poate să aibă loc și o deplasare mecanică a fazei sau a corpurilor polifazice. Mișcarea mecanică, spre deosebire de difuzie, presupune o deplasare în corpore a unui mare număr de molecule sau atomi.

Se subînțelege că forța motrice a ambelor tipuri de deplasări este, în esență, aceeași. Se poate totuși considera că deplasarea mecanică în sensul descrescător al gradientului de energie liberă atrage după sine o micșorare a unei energii mecanice a substanței. Raportată la un mol, această energie ar putea fi numită „potențial mecanic". (Din acest punct de vedere, potențialul mecanic s-ar defini ca acea parte din energia liberă molară care se poate manifesta ca energie mecanică.)

Pentru substanțele cu chimism constant, energia liberă molară este o sumă a următorilor termeni energetici:

$$G = U - TS + PV + Mgh + \sigma A$$

Dintre aceștia, termenul PV redă energia mecanică de volum, iar Mgh dă energia mecanică de poziție și deci putem considera, așa cum face Ramberg (1955), că potențialul mecanic este suma celor doi termeni:

$$\Phi = PV + Mgh,$$

(unde Φ este simbolul potențialului mecanic). Este evident că potențialul mecanic și energia liberă au aceeași derivată în raport cu presiunea și altitudinea:

$$(\partial\Phi/\partial P) = (\partial G/\partial P) = V \text{ și } (\partial\Phi/\partial h) = (\partial G/\partial h) = Mg,$$

În consecință, variația presiunii și altitudinii substanței în sistemul geologic — care determină un gradient de energie liberă, determină implicit și un gradient al potențialului mecanic. Însă, variațiile izocore de

temperatură, precum și variațiile suprafețelor, deși pot cauza un gradient al energiei libere, nu determină și un gradient de potențial mecanic.

Trebuie, deci, să tragem concluzia că un gradient al energiei libere, în orice situație, poate declanșa un transport difuzional și numai în cazuri speciale determină un transport mecanic. Dacă difuzia poate înlătura orice gradient al energiei libere, inclusiv gradientul potențialului mecanic, mișcarea mecanică nu poate înlătura decît exclusiv gradienții potențialului mecanic, adică acei gradienți determinați fie de diferențele de altitudine, fie de diferențele de presiune.

Existența unui gradient mecanic într-o direcție oarecare arată că substanța minerală se poate mișca de la sine în acea direcție, însă, datorită rezistenței pe care o opune mediul la transport, este posibil ca mișcarea mecanică să nu se realizeze de fapt. În acest caz, mișcarea mecanică a masei minerale rămîne doar o simplă mișcare potențială. (Masa este într-o stare mecanică metastabilă.)

Pentru a stabili condiția ieșirii din starea metastabilă, trebuie să urmărim raportul dintre cele două forme de energii implicate în transportul mecanic: 1) variația de energie mecanică (ΔG), la deplasarea între punctele Z_1 și Z_2; 2) energia de legătură, E_1, dintre corp și mediul ambiant, determinată de coeziunea la interfața corp-mediu. Evident, transportul mecanic se realizează numai dacă $[\Delta G] > E_1$ sau, dacă raportăm la un mol de substanță, condiția realizării mișcării mecanice este ca:

$$[\Delta\Phi] - [E_1/\text{mol}] > 0.$$

Mărimea $[\Delta\Phi]$ este independentă de dimensiunea corpului mineral și, deci, pentru un spațiu cu gradienți fizici constanți, variația de energie $\Delta\Phi$ este constantă. În schimb, energia de coeziune $[E_1/\text{mol}]$ depinde de suprafața de separație dintre corp (masa minerală) și mediul ambiant. Deoarece suprafața molară (suprafața care revine la un mol din masa minerală) descrește cu dimensiunea corpului, rezultă că și energia de legătură molară (E_1/mol) este dependentă de dimensiune. De aceea, creșterea dimensiunii corpului determină o micșorare corespunzătoare a energiei de legătură molară, în timp ce $[\Delta\Phi]$ rămîne constant. În consecință, corpurile minerale de dimensiuni mici (cum sînt cristalele din sistemele minerale eterogene), datorită suprafețelor molare mari, suferă deplasări mecanice doar în cazul unor gradienți $\frac{\Delta\Phi}{\Delta Z}$ accentuați și în condițiile unei slabe legături de coeziune la interfața cristal-mediu — cum este cazul, de exemplu, la cristalele din magme. Însă, masele minerale de mari dimensiuni, cărora le revin suprafețe molare extrem de mici, se pot deplasa mecanic chiar și la cei mai slabi gradienți.

3. Relația dintre gradienții de concentrație și gradienții potențialului chimic

Deoarece în condiții izoterme și izobare

$$\mu_i = G_i^0 + RT \ln X_i + RT \ln \gamma_i$$

rezultă că potențialul chimic al unui component și concentrația acestora sînt în relație directă. De aceea, variația cu distanța a concentrației componentului poate determina un gradient al potențialului chimic egal ca sens cu gradientul de concentrație. În acest caz, componentul tinde să difuzeze dinspre punctele cu concentrația mai mare spre punctele cu concentrație mai mică.

Trebuie să se sublinieze, totuși, că numai în cazuri restrictive gradienții de concentrație cauzează și gradienți ai potențialului chimic. Motivul este că potențialul chimic poate fi influențat, în afara coeficienților γ_i, și de alți factori. La modul cel mai general,

$$\mathrm{d}\mu_i = -\bar{S}_i\,\mathrm{d}T + \bar{V}_i\,\mathrm{d}P + M_i\,g\mathrm{d}h_i + \frac{\partial\mu_i}{\partial X_i}\,\mathrm{d}X_i,$$

de unde rezultă că gradienții lui μ_i, pe lîngă înălțime, pot fi influențați de variația cu distanța a temperaturii și presiunii.

În condițiile naturale ale rocilor și minereurilor, este posibil ca gradienții concentrației unei substanțe să se suprapună peste gradienții de presiune, termici etc., însă cu sensuri inverse. În astfel de condiții particulare este posibil ca efectul concentrației asupra potențialului chimic să fie depășit de efectele celorlalți factori. De pildă, dacă gradientul de presiune este mult mai mare decît gradientul de concentrație, sensul gradientului μ_i este dat de presiune și nu de concentrație. În acest caz, difuzia se poate face chiar contrar gradientului de concentrație. Zonele din crusta terestră, unde se acumulează presiuni sau stressuri puternice, pot declanșa astfel de difuzii contrare gradientului de concentrație. De aceea, pentru determinarea sensului posibil al difuziei în sistemele minerale din natură, trebuie cunoscute cît mai precis valorile gradienților tuturor factorilor care pot influența potențialul chimic.

4. Grandienții orizontali ai potențialului mecanic. Implicații geologice

În condiții statice, potențialul mecanic este egal cu $PV + Mgh$. De aceea, gradientul potențialului mecanic pe orizontala x a unei mase minerale este asigurat de variația presiunii și / sau volumului corpului pe orizontala dată :

$$\left(\frac{\Delta\Phi}{\Delta x}\right)_h = P\left(\frac{\Delta V}{\Delta x}\right)_P + V\left(\frac{\Delta P}{\Delta x}\right)_V.$$

Variația volumului pe orizontală este posibilă numai dacă există gradienți barici și / sau termici orizontali. În eventualitatea că există ambele tipuri de gradienți,

$$\left(\frac{\Delta V}{\Delta x}\right)_h = V\alpha\left(\frac{\Delta T}{\Delta x}\right)_P - V\cdot\beta\left(\frac{\Delta P}{\Delta x}\right)_T,$$

De aceea, gradientul lui Φ pe orizontală, determinat de variația presiunii și temperaturii, poate fi scris și astfel :

$$\left(\frac{\Delta\Phi}{\Delta x}\right)_h = V\left(\frac{\Delta P}{\Delta x}\right)_V + PV\alpha\left(\frac{\Delta T}{\Delta x}\right)_P - PV\beta\left(\frac{\Delta P}{\Delta x}\right)_T.$$

În lipsa gradienților termici orizontali, gradientul lui Φ este :

$$\left(\frac{\Delta\Phi}{\Delta x}\right)_{h,T} = V\left(\frac{\Delta P}{\Delta x}\right)_V - PV\beta\left(\frac{\Delta P}{\Delta x}\right)_T.$$

Pentru corpurile minerale solide și lichide greu compresibile, aflate într-un spațiu cu gradienți barici orizontali, gradientul lui Φ se reduce la forma :

$$\left(\frac{\Delta\Phi}{\Delta x}\right)_{h,T} = V\left(\frac{\Delta P}{\Delta x}\right)_V.$$

În aceste condiții, gradientul potențialului mecanic are același sens cu gradientul de presiune.

Aceasta înseamnă că, la temperatură constantă, existența unor gradienți barici orizontali cauzează o forță motrice care tinde să deplaseze substanța dinspre locurile cu presiune mai mare spre locurile cu presiune mai mică. În funcție de dimensiunea corpului și de coeziunea dintre el și mediul ambiant, deplasarea se poate face fie pe cale mecanică, fie prin difuzie. Tendința mișcării, în acest caz, este de uniformizare a presiunii.

Variația pe orizontală a presiunii este posibilă și frecvent realizată în crusta terestră și mai ales către partea superioară a acesteia, unde sistemele minerale au o rigiditate mai mare. În aceste zone, se pot realiza diferențe mari de presiune la distanțe relativ mici, ceea ce conferă rocilor o instabilitate mecanică și chimică. Acesta este motivul esențial pentru care golurile din roci și zonele din imediata vecinătate a fracturilor sînt instabile. Golurile și multe zone de fractură asigură energii libere mai mici pentru substanța minerală decît zonele limitrofe, cu presiuni mai mari. În principiu, toate substanțele din rocile presate tind să se deplaseze spre goluri, sau zonele fracturate, numai că vitezele și mecanismul deplasării diferă de la caz la caz. Fazele fluide din rocile cu pori supracapilari migrează cu precădere pe cale mecanică, respectiv prin curgere, fiind primele care sosesc în zonele de joasă presiune. Restul substanțelor din fazele solide se deplasează indirect, prin dizolvare, difuzie intergranulară și recristalizare. Deoarece componenții minerali se deosebesc mult unii de alții în ceea ce privește viteza de migrare directă sau indirectă, transportul spre zonele de joasă presiune conduce deseori la o diferențiere a substanței minerale. (Filoanele pegmatitice și hidrotermale, considerate a se fi format prin secreția substanței din rocile înconjurătoare, sînt probabil în mare parte un efect al gradienților barici orizontali.)

În zonele mai profunde ale scoarței și îndeosebi în manta, presiunea are probabil caracter hidrostatic, fiind constantă pe orizontală. În acest

caz, gradienții lui Φ pot fi asigurați mai de grabă de gradienții termici orizontali, decît de cei barici. La presiune constantă pe orizontală, avem :

$$(\Delta\Phi/\Delta x)_{h,P} = P(\Delta V/\Delta x)_P = PV\alpha\left(\frac{\Delta T}{\Delta x}\right)_P .$$

Rezultă de aici că, în condiții izobare, potențialul mecanic crește pe orizontală în direcția crescătoare a temperaturii și, deci, masele minerale tind să se deplaseze mecanic pe orizontală dinspre punctele cu temperatură mai mare spre punctele cu temperatură mai mică.

Exceptînd substanțele gazoase, restul substanțelor minerale care intră în alcătuirea crustei terestre și a mantalei au coeficienții de dilatare mici. În consecință, variațiile izobare ale volumului, cauzate de variațiile de temperatură, sînt destul de mici. S-ar părea, deci, că gradienții mecanici, determinați de gradienții termici orizontali, au mărimi neînsemnate. Totuși, trebuie observat că valoarea gradientului $(\Delta\Phi/\Delta x)_{h,P}$ crește cu presiunea la care se găsește masa minerală, iar acesta din urmă crește cu adîncimea. La adîncimi mici, apropiate de suprafața crustei, presiunile sînt de asemenea mici și gradienții termici orizontali nu determină gradienți mecanici prea puternici în rocile solide și nici în fazele lichide. În schimb, dacă ne referim la adîncimile de la baza crustei sau din manta, unde presiunile depășesc ordinul de mărime al zecilor de kbari, practic orice gradient termic orizontal determină, în condiții izobare, un gradient mecanic orizontal important, a cărui tendință este de a crea o mișcare orizontală a substanței dinspre zonele mai calde, spre zonele mai reci.

Conform mai multor ipoteze geologice, în mantaua superioară există gradienți termici orizontali descrescători spre continente (fig. 18). Presupunînd că la aceeași adîncime presiunile sînt constante (ceea ce nu este totdeauna exact), gradienții termici orizontali pot determina gradienți mecanici de asemenea orizontali, în virtutea cărora substanța mantalei de sub crusta oceanică tinde să se deplaseze pe orizontală sub crusta continentală. Unii geologi (vezi de exemplu Rittman, 1967) cred că această mișcare face parte dintre cele mai importante fenomene tectonice de pe glob.

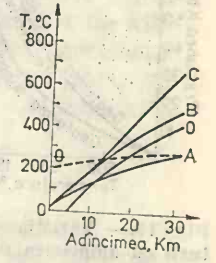


Fig. 18. — Variația temperaturii cu adîncimea (după Birch, 1955).

5. Factorii geologici ai gradienților verticali

În spațiile geologice, una și aceeași substanță se află distribuită la distanțe diferite în raport cu centrul gravitațional al planetei. Aproape toate mineralele petrogenetice se pot găsi distribuite pe adîncimi de ordinul kilometrilor și chiar al zecilor de kilometri. De aceea, se pune de la sine problema dacă într-un astfel de sistem există sau nu o forță motrice care să permită mișcarea spontană a substanței pe verticală. Dealtfel, aceasta este una din problemele specific geologice, avîndu-se în vedere că geologia este singura disciplină care examinează sistemele minerale în conexiunea lor cu cîmpul gravitațional al planetei.

Pentru a stabili un acord între considerentele termodinamice și limbajul geologic curent, în cele ce urmează, poziția substanței față de centrul de atracție al planetei o vom exprima cu ajutorul mărimii h, care redă depărtarea față de nivelul de referință zero de la suprafața mării. De aceea, prin simbolul h vom desemna atît adîncimea, respectiv depărtarea față de nivelul de referință spre centrul gravitațional al planetei, cît și înălțimea relativă, adică depărtarea în sensul opus.

Este bine cunoscut că pe planeta noastră, odată cu adîncimea se schimbă mai mulți parametri fizici ai substanțelor minerale, printre care temperatura și presiunea, factori cu implicații nemijlocite asupra energiilor libere. Existența gradienților verticali de presiune și temperatură ar trebui să condiționeze și gradienți ai energiilor libere, însă pentru a căpăta o imagine mai exactă despre acest fenomen corelativ, este mai întîi necesar să trecem în revistă datele referitoare la amplitudinea gradienților termobarici verticali.

a) **Variația temperaturii cu adîncimea.** Viteza de creștere a temperaturii cu adîncimea — adică gradientul geotermic dT/dh — se cunoaște practic numai în apropierea scoarței Pămîntului. De aceea, valorile temperaturilor la adîncimi mai mari sînt deocamdată ipotetice, deduse prin extrapolarea datelor de suprafață sau compilarea altor observații indirecte. Cîteva din distribuțiile posibile ale temperaturii cu adîncimea, pînă la baza crustei terestre, sînt comentate de Birch (1955) și redate în figura 19. Valorile ipotetice ale temperaturii pentru adîncimi mai mari sînt redate în figura 20. În crusta continentală, gradientul geotermic vertical este mai scăzut decît în crusta oceanică, ceea ce face ca la una și aceeași adîn-

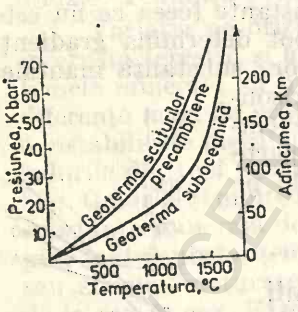


Fig. 19. — Variația temperaturii cu adîncimea sub crusta oceanică și cea continentală (după Ringwood și colab., 1963).

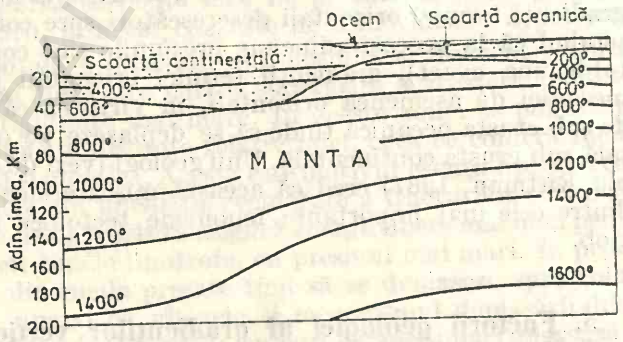


Fig. 20. — Poziția izotermelor la nivelul crustei și mantalei superioare (după Boyd și Mc Gregor, 1966).

cime să existe diferențe termice între zonele continentale și cele oceanice. În secțiunea ipotetică a lui Boyd și McGregor (1966) (fig. 20) acest fapt este ilustrat prin alura izotermelor, care sînt mai coborîte sub continente și mai ridicate sub crusta oceanică. Existența gradienților termici orizontali este pusă în evidență nu numai la scară planetară, ci și la scara unității tectonice mai mici și de aceea, geoizotermele terestre, cel puțin la nive-

lul crustei, sînt niște suprafețe mai mult sau mai puțin neregulate și nu corespund cu izobatele.

La adîncimi de peste 200 km, se presupune că gradientul geotermic scade mult și tinde treptat spre zero. De aceea, se presupune că la 500 km adîncime, temperatura mantalei este de aproximativ 2 000°C.

b) **Variația presiunii.** Presiunea din scoarța terestră trebuie privită diferențiat, pentru că rocile din scoarță, probabil și din mantaua superioară, sînt sisteme eterogene care, pe lîngă fazele minerale solide, pot conține și faze fluide (gaze, lichide, fluide supracritice). Presiunea pe fazele solide (P_s) poate să nu coincidă cu presiunea pe fazele fluide (P_f), fapt asupra căruia au atras atenția mai mulți cercetători (Fyfe și colab., 1962; Thompson, 1958).

Presiunea P_s asupra solidelor, la rîndul său, poate fi considerată ca însumare a unei presiuni de volum P_1 și a unei presiuni de stres, $\bar{P}$. Prima are caracteristicile unei presiuni hidrostatice și este numită în mod curent presiune litostatică, sau de sarcină, mărimea ei fiind în corelație directă cu grosimea pachetului de roci acoperitoare. Într-o coloană de roci, aflată în echilibru gravitațional, presiunea de sarcină P_l, la adîncimea h este dată de relația:

$$P_l = \bar{\rho} g h,$$

unde $\bar{\rho}$ este densitatea medie a coloanei de roci de la suprafață pînă la adîncimea h, iar g este accelerația gravitațională. (Evident, unitățile de măsură ale presiunii pot fi diferite. De obicei, presiunea se exprimă în bari sau atmosfere, însă, folosind echivalențele:

$$1 \text{ bar} = 0{,}9689 \text{ atm} = 75{,}01 \text{ cm Hg} = 1.10^6 \text{ dyne/cm}^2,$$

se poate trece cu ușurință de la o unitate la alta.)

Se subînțelege că precizia estimării presiunii depinde de gradul de cunoaștere a densității rocilor și a valorii lui g. În calculele curente referitoare la presiunea litostatică, pînă la adîncimi de ordinul sutelor de kilometri, accelerația g este considerată constantă. De aceea, dacă densitatea se exprimă în grame/cm^3, iar adîncimea în km și presiunea în bari, valoarea presiunii P_l, la adîncimea h, poate fi aproximată cu ajutorul ecuației:

$$P_l = 10^2 \cdot \bar{\rho} \cdot h.$$

Rocile scoarței terestre au densități medii cuprinse între 2,7 și 3. În calcule estimative, se face abstracție de variația densității cu adîncimea și, pentru orice adîncime din crustă, valoarea este considerată echivalentă cu densitatea medie a rocilor de la suprafață. De pildă, în crusta continentală, densitatea medie a rocilor este de 2,7 și deci, pentru adîncimile dintre 0 și 30 km, presiunea P_l se estimează astfel:

$$P_l = 2{,}7 \cdot 10^2 \cdot h,$$

iar pentru crusta oceanică, unde densitatea medie este 3,

$$P_l = 3 \cdot 10^2 \cdot h.$$

Spre deosebire de presiunea litostatică, stressul nehidrostatic $\vec{P}$ este mai greu de apreciat sub aspect calitativ. Probabil că valoarea sa maximă este controlată de limita de rupere a rocilor, însă această limită este variabilă, în funcție de condițiile $T - P$ în care se găsește roca și de timpul

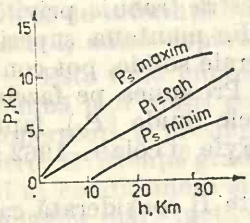


Fig. 21. — Valorile Ps funcție de adîncime, în masivele granitice (după Birch, 1955).

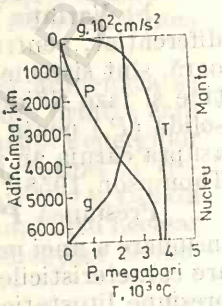


Fig. 22. — Valorile presiunii, accelerației gravitaționale și temperaturii, la diferite adîncimi pe glob (după Wyllie, 1971, p. 35).

de acțiune a efortului. După Fyfe și colab. (1962), stressul de rupere a rocilor, la suprafața scoarței, oscilează între $1{,}5 \cdot 10^3$ kg/cm² și $5 \cdot 10^3$ kg/cm². Media tensiunii de rupere a granitelor este estimată de Birch la circa 3 000 bari, dar este greu de apreciat dacă aceste valori rămîn valabile și în cazul rocilor antrenate în mișcările tectonice lente.

Acțiunea combinată a factorilor P_l și $\vec{P}$ constituie presiunea totală asupra solidelor, respective P_s. Pentru aprecierea acestei presiuni, Birch (1955) propune relația aproximativă :

$$P_s = P_l \pm \frac{1}{3}\vec{P}.$$

Valorile P_s funcție de adîncime, estimate de acest autor pentru scoarța granitică, sînt redate în figura 21. Se observă că diferențele dintre presiunile P_s și P_l pot fi mari la adîncimi mici, datorită faptului că rocile sînt suficient de rigide și nu transmit greutatea ca pe o presiune de tip hidrostatic. Aceste diferențe se atenuează însă rapid cu adîncimea și este de presupus că la adîncimile de la baza scoarței și cu atît mai mult în manta, presiunea reală P_s se confundă cu presiunea litostatică P_l. În felul acesta, se dă posibilitatea să se estimeze P_s ca funcție de h și invers, adică :

$$h = P_s/10^2.$$

Variația presiunii totale, funcție de h, începînd de la suprafață pînă în centrul globului terestru, este redată în figura 22.

6. Gradienții energetici verticali

Din discuțiile anterioare, rezultă că simultan cu adîncimea variază atît presiunea cît și temperatura, cel puțin în zonele accesibile observației din crusta terestră. Pentru început, însă, vom face abstracție de variația

temperaturii, urmărind doar variațiile adîncimii și presiunii, plecînd de la premisa cea mai simplă că cei doi factori stau în relația :

$$P = \bar{\rho} g h$$

și deci :

$$(\partial P/\partial h)_T = \bar{\rho} g.$$

Pentru a stabili gradienții verticali ai energiei libere ai unei substanțe minerale oarecare se poate raționa astfel :

— fie un mol de substanță minerală situată undeva la adîncimea h, într-un mediu cu densitatea ρ. Dacă acest mol s-ar deplasa pe verticală cu o mărime dh, va avea loc o variație dG a energiei libere a sa, determinată de variația dh, dar și de variația presiunii pe verticală, și anume :

$$dG = -\left(\frac{\partial G}{\partial h}\right)_T dh + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP = -\left(\frac{\partial G}{\partial h}\right)_T dh + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \left(\frac{dP}{dh}\right)_T dh$$

(Semnele diferite se datoresc faptului că adîncimea și presiunea acționează în sensuri inverse). Deoarece variația presiunii cu adîncimea (dP/dh) este egală cu ρg și știind că :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial h}\right)_{T,P} = M \cdot g.,$$

iar

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

(unde M și V reprezintă masa molară și volumul molar al substanței date) variația pe verticală a energiei libere va fi :

$$(dG)_T = -M \cdot g \cdot dh + V \cdot \rho \cdot g \cdot dh.$$

Înlocuind masa molară a substanței cu produsul dintre volumul molar și densitatea ρ a mineralului, se obține :

$$(dG)_T = -V \cdot \rho \cdot g \cdot dh + V \cdot \rho \cdot g dh = V(\bar{\rho} - \rho) g dh,$$

de unde :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial h}\right)_T = V(\bar{\rho} - \rho) \cdot g.$$

Aici, diferența $(\bar{\rho} - \rho)$ este diferența dintre densitatea mediului ambiant și a substanței date.

Se deduce astfel că :

1. Dacă $\bar{\rho} - \rho = 0$, gradientul vertical al energiei libere pentru substanța dată este nulă.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2. Dacă $\bar{\rho} - \rho > 0$, gradientul vertical al lui G este mai mare decît zero, adică energia liberă a substanței crește cu adîncimea.

3. Dacă $\bar{\rho} - \rho < 0$, energia liberă scade cu adîncimea.

Prin urmare, în condiții izoterme, orice substanță minerală care se găsește într-un mediu cu o altă densitate posedă un gradient energetic vertical. Ea manifestă, astfel, o tendință de deplasare de jos în sus, în cazul că densitatea substanței este mai mică decît a mediului și de sus în jos, în cazul cînd substanța are densitatea mai mare.

Luînd în considerație și gradienții termici verticali, variația totală a energiei libere cu adîncimea este:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial h}\right)_T dh + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT,$$

unde dT este variația pe verticală a temperaturii. Luînd, în continuare:

$$dT = \frac{\partial T}{\partial h}\, dh = \text{grad}\, T \cdot dh$$

și știind că:

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S,$$

se poate scrie:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial h}\right)_T dh - S \cdot \text{grad}\, T \cdot dh,$$

unde S este entropia substanței date.

Dînd valoarea concretă a gradientului energetic, $\partial G/\partial h$, la temperatură constantă, ecuația de mai sus devine:

$$dG = dh\,[(V(\bar{\rho} - \rho)g - S \cdot \text{grad}\, T],$$

de unde:

$$\frac{dG}{dh} = V(\bar{\rho} - \rho)g - S \cdot \text{grad}\, T.$$

Remarcăm deci că gradientul energetic vertical dG/dh, în condițiile geologice reale, este o sumă a doi termeni: unul entropic (dependent de entropia substanței) și altul volumetric (dependent de volumul substanței). Termenul entropic este pozitiv, deoarece temperatura crește cu adîncimea, pe cînd termenul volumetric — așa cum am precizat deja — poate fi pozitiv sau negativ, funcție de diferența de densitate dintre substanță și mediu. Dacă diferența de densitate este nulă,

$$\frac{dG}{dh} = -S\,\text{grad.}\, T,$$

ceea ce arată că energia liberă a substanței descrește cu adîncimea.

Dacă $\bar{\rho} - \rho \neq 0$, pot să apară următoarele două situații:

a) situația cînd termenul volumetric este negativ (cazul cînd $\bar{\rho} < \rho$). În acest caz gradientul energetic vertical se accentuează;

b) situația cînd termenul volumetric este pozitiv (cazul cînd $\bar{\rho} > \rho$), conducînd la atenuarea gradientului energetic, desființarea acestuia sau schimbarea de sens a gradientului, în funcție de raportul de mărime dintre termenul entropic și cel volumetric. (Pentru aprecierea corectă a mărimilor relative, este însă necesar ca, pe lîngă cunoașterea exactă a gradienților termici, să se opereze cu aceleași unități de energie în ambii termeni.)

7. Echilibrul gravitațional în sistemele geologice

Pentru ca o substanță minerală dată să se găsească în echilibru gravitațional, este necesar ca gradientul energetic vertical al acesteia să fie nul. În condiții izoterme, condiția de echilibru este:

$$\bar{\rho} - \rho = 0.$$

La sistemele minerale polifazice, echilibrul gravitațional, în condiții izoterme, corespunde unui aranjament stratificat al fazelor în ordinea descrescătoare a densităților de sus în jos. La scară planetară, un aranjament de acest gen este în linii mari realizat, avîndu-se în vedere distribuția pe verticală a fazelor gazoase (atmosfera), lichide (în special hidrosfera) și geosfera solidă, aceasta din urmă fiind ea însăși stratificată: crusta, cu densitatea mai mică, mantaua și nucleul terestru, cu densitatea cea mai mare.

În scoarța terestră au loc diferite procese determinate de tendința sistemelor de a căpăta un echilibru gravitațional. Mișcarea ascensională a maselor magmatice este în bună măsură vehiculată de diferențele de densitate între magmă și rocile înconjurătoare. Aceeași forță motrice trebuie căutată la mișcările diapirice ale masivelor de sare, masivelor granitice, serpentinite etc.

O expresie particulară a echilibrului gravitațional o constituie echilibrul de plutire în condiții statice. Din punctul de vedere al mai multor autori, ca de exemplu Jeffreys (1932), crusta terestră, relativ rigidă, plutește pe substanța mantalei, mai plastică. În consecință, în decursul timpului geologic, între crustă și manta se tinde a se realiza un echilibru de plutire, numit echilibru izostatic. Din punctul de vedere al acestei ipoteze, crusta este compartimentată în blocuri, iar echilibrul izostatic se referă la fiecare bloc în parte. În raport cu suprafața medie a mantalei (luată ca suprafață de referință), blocul crustal are două părți: a) una internă, numită și rădăcina blocului, care reprezintă partea afundată a acestuia; b) o parte externă, situată deasupra suprafeței de referință (fig. 23). Rădăcina blocului dislocuește o masă din manta, m_2, egală cu $V_2\rho_2$, unde V_2 este volumul rădăcinii, iar ρ_2 este densitatea mantalei dislocuite. Pentru a se obține echilibrul de plutire, este necesar a se obține egalitatea:

$$m_2 = m_1,$$

unde m_2 este masa mantalei dislocuite de rădăcina blocului, iar m_1 este masa părții externe a blocului. Deoarece,

$$m_1 = V_1 \rho_1$$

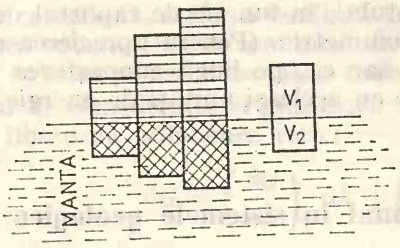


Fig. 23. — Blocurile crustale în concepția echilibrului izostatic.

(unde V_1 este volumul părții externe a blocului, iar ρ_1 densitatea medie a blocului crustal), condiția echilibrului de plutire mai poate fi scrisă și astfel :

$$V_2 \rho_2 = V_1 \rho_1.$$

Presupunînd că blocul crustal are forma unui cilindru sau a unei prisme cu baza b și înălțimea $H = h_1 + h_2$, unde h_1 este înălțimea părții externe, iar h_2 înălțimea rădăcinii, putem scrie :

$$V_2 = bh_2 \text{ și } V_1 = bh_1 \text{ și deci :}$$

$$bh_2 \rho_2 = bh_1 \rho_1,$$

de unde :

$$h_2 \rho_2 = h_1 \rho_1, \text{ sau : } h_2/h_1 = \rho_1/\rho_2.$$

Această ultimă ecuație este o altă formă de exprimare a echilibrului izostatic și cu o importanță practică mai mare pentru geologi, căci ne permite să calculăm înălțimea rădăcinii unui bloc, dacă se cunoaște înălțimea h_1 a părții externe a acestiua :

$$h_2 = h_1 (\rho_1/\rho_2).$$

Dacă la scară mare echilibrele gravitaționale sînt în general realizate, la scară mică echilibrul gravitațional se realizează mai rar. Rocile poliminerale, alcătuite din faze cu densități diferite și distribuite mai mult sau mai puțin omogen într-un spațiu cu mare extindere pe verticală, se află evident într-un dezechilibru gravitațional. În astfel de roci, mineralele au gradienți verticali, în virtutea cărora fazele mai ușoare tind să se deplaseze în sus, iar cele mai grele în jos, pentru realizarea unei stări diferențiate, cu configurație stratificată. Însă, de regulă, un astfel de aranjament rămîne doar ca o simplă tendință a rocii poliminerale.

Gradienții energetici verticali ai fazelor minerale din sistemele eterogene sînt deopotrivă chimici și mecanici. În principiu, deci, diferențierea

gravitațională a mineralelor din roci ar putea să aibă loc atît prin difuzie cît și prin deplasarea mecanică a cristalelor (granulelor). Practic însă, deplasarea mecanică a cristalelor individuale este imposibilă, datorită coeziunii reciproce a cristalelor în rocile solide, ceea ce, per mol, generează o energie de frecare considerabil mai mare decît forța motrice a deplasării pe verticală a fazei date. În rocile solide, deplasarea fazelor, conform gradienților verticali, se poate realiza numai indirect: dizolvare, transport difuzional și o reprecipitare. În general, acest proces este foarte lent, ceea ce face ca stările de dezechilibru gravitațional în rocile polifazice solide să se mențină un timp îndelungat.

Desigur, în alte sisteme eterogene comparabile ca scară, care conțin faze solide și lichide, cum ar fi camerele magmatice, dezechilibrul gravitațional este eliminat într-un timp mai scurt, căci, datorită coeziunii mai slabe dintre faze, mișcarea relativă a fazelor se poate face nu numai indirect, dar și mecanic. Diferențierea gravitațională a magmelor este deja un fapt bine stabilit.

8. Echilibrul gravitațional în soluțiile minerale

Într-o coloană verticală a unei soluții minerale, potențialul chimic al unui component oarecare este influențat și de adîncime:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial h}\right)_{X,T,P} = V_i\,(\bar{\rho} - \rho_i)g,$$

unde $\bar{\rho}$ este densitatea medie a soluției; μ_i densitatea componentului, iar V_i este volumul componentului.

Admițînd că toți ceilalți factori rămîn constanți pe verticală, odată cu creșterea adîncimii, potențialul chimic al componenților mai ușori crește, iar al celor mai grei scade. De aceea, ar urma să aibă loc o oarecare diferențiere a componenților, respectiv cei ușori să difuzeze în sus, iar cei grei în jos. În urma acestui proces, se schimbă concentrația componenților pe coloana verticală, ceea ce determină, evident, o schimbare corespunzătoare a potențialului chimic. Creșterea concentrației componenților mai ușori spre partea superioară conduce la o creștere a potențialului chimic al acestora, compensînd astfel efectul altitudinii. Același lucru se petrece spre părțile de jos, unde se concentrează componenții mai grei. De aceea, într-o soluție, diferențierea gravitațională nu poate fi totală, ca în cazul fazelor monocomponente, ci se manifestă doar ca o simplă schimbare treptată a concentrațiilor componenților pe verticală.

Formula care stabilește schimbarea concentrației de echilibru cu adîncimea se deduce astfel:

Pentru menținerea echilibrului pe verticală, este necesar ca:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial h}\right)_{X,T,P} \mathrm{d}h = -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial X_i}\right)_{h,T,P} \partial X_i$$

(Semnul minus desemnează acțiunea cu sens contrar a factorilor h și X asupra potențialului chimic.)

Presupunînd că soluția este ideală, în locul egalității de mai sus se poate scrie:

$$V_i(\bar{\rho} - \rho)\, g\, dh = -RT d\ln X_i.$$

Prin integrare se obține:

$$RT \ln \frac{X_i}{X_i^0} = -V_i(\bar{\rho} - \rho_i) g(h - h_0),$$

de unde:

$$\ln X_i = \ln X_i^0 - \frac{V_i(\bar{\rho} - \rho_i)g}{RT}(h - h_0),$$

în care X_i este concentrația componentului la adîncimea dată h, iar X_i^0 este concentrația la adîncimea inițială h_0.

Cunoscînd, deci, temperatura și densitățile relative ale componenților, se poate calcula destul de ușor concentrația de echilibru gravitațional a componentului la orice adîncime, dacă ne este cunoscută concentrația la un nivel dat. De pildă gradienții verticali ai concentrației de echilibru, în cazul soluțiilor ideale, sînt:

$$\left(\frac{dX_i}{dh}\right)_{\Delta\mu i=0} = \frac{-V_i(\bar{\rho} - \rho_i)g}{RT} X_i.$$

Se observă că intensitatea gradienților verticali ai concentrației este direct proporțională cu diferența $\bar{\rho} - \rho_i$. Cum aceste diferențe sînt de regulă mici, gradienții verticali ai concentrației sînt destul de slabi. În mod obișnuit, diferența de concentrație poate fi sesizată doar la diferențe mari de altitudine, de ordinul sutelor de metri sau chiar al kilometrilor și deci pot fi efectiv observate doar în soluțiile naturale cu mare extindere pe verticală: filoane hidrotermale, pneumatolitice, camere magmatice, oceane, atmosfera terestră.

Mai trebuie să se aibă în vedere că temperatura și intensitatea variației pe verticală a concentrației stau în raporturi inverse, în sensul că cu cît temperatura absolută este mai scăzută, cu atît sînt mai intenși gradienții verticali ai concentrației. De aceea, în camerele magmatice, caracterizate prin temperaturi mari, gradienții verticali dX_i/dh trebuie să fie de cîteva ori mai slabi decît cei din atmosferă.

În principiu, repartiția gravitațională a concentrației este valabilă nu numai pentru soluțiile fluide, dar și pentru soluțiile solide. Mineralele solide mixte cu mare extindere pe verticală ar trebui să manifeste și ele o schimbare corespunzătoare a chimismului, cu condiția să fi stat un timp suficient de îndelungat în domeniul lor de stabilitate termodinamică. Însă, diverși factori perturbanți, ca variațiile în timp ale temperaturii și presiunii, schimbarea pozițiilor spațiale, ca urmare a mișcărilor tectonice etc. fac ca repartiția de echilibru gravitațional a concentrației în fazele solide să se realizeze mai greu.

V

ECHILIBRELE DE FAZĂ ÎN SISTEMELE MINERALE ETEROGENE

1. Definirea echilibrului de faze

Conform observațiilor geologice, sistemele minerale eterogene care alcătuiesc planeta (roci, magme, suspensii minerale etc.) au suferit sau suferă încă o multitudine de procese. Cele mai importante sînt însă acelea care privesc schimbarea numerică sau calitativă a fazelor, procese pe care le denumim comprehensiv „transformări de fază", indiferent de faptul dacă este o simplă transformare de fază (topire, vaporizare etc.) sau o reacție chimică. Desigur, aceste transformări tind, ca orice proces natural, spre o stare cu energie liberă mai mică decît cea prezentă la un moment dat. De aceea, în decursul procesului, tind să dispară fazele cu energii libere mai mari, generîndu-se faze cu energii libere mai mici. În momentul cînd se realizează fazele cu cea mai mică energie liberă pentru condițiile chimice și fizice date, sistemul eterogen dat este stabil din punctul de vedere al numărului și calității fazelor. Într-un astfel de sistem, componenții comuni ai fazelor au aceeași energie liberă și, prin urmare, este exlusă trecerea unilaterală a componenților de la o fază la alta. Din același considerent, inclusiv trecerea unei faze în alta este exclusă. De aceea, sistemele eterogene care au atins o stare stabilă presupun neapărat și un echilibru între fazele constituente. Pe acest motiv, în mod curent, termenii de „stabilitate" și „echilibru", care se referă la sistemele eterogene, sînt folosiți cu aceeași semnificație, iar în cele ce urmează nu se va face o distincție între cei doi termeni decît acolo unde este cazul.

Pentru mai multe discipline geologice, ca petrologia, mineralogia, geochimia etc., noțiunea de echilibru termodinamic este o unealtă teoretică de mare ajutor. Poate că ajutorul cel mai prețios rezidă din faptul că noțiunea de echilibru dă posibilitatea să se prevadă numărul fazelor, dacă se cunoaște numărul componenților din sistem, precum și sensul transformării de fază, dacă se cunoaște sensul de variații a factorului perturbant.

Predicția fazelor sub aspect numeric se bazează pe așa-numita „regulă a fazelor", iar deducția calității acestora are ca punct de plecare proprietățile termodinamice ale fazelor, în special a energiilor libere.

2. Regula fazelor

Corelația dintre numărul fazelor și numărul componenților, cunoscută sub numele de „regula fazelor", este o consecință logică a condiției de echilibru în sistemele eterogene.

Pentru a caracteriza starea sistemului, aflat la echilibru, sînt necesare datele care se referă la condițiile fizice (temperatură, presiune etc.) și cele care se referă la concentrațiile componenților în faze. Luînd cazul cel mai general, cînd sistemul este format din c componenți, repartizați în toate cele f faze ale acestuia, pentru fiecare fază în parte trebuie să avem date ale concentrației tuturor componenților cu excepția unuia singur, pe care îl putem deduce (pentru că știm că suma tuturor concentrațiilor componenților este egală cu 1). Deci, compoziția unei faze este complet definită, dacă se cunosc $(c-1)$ date, care se referă la concentrația componenților. Caracterizarea chimică a tuturor celor f faze este dată de $f(c-1)$ date.

Trebuie, însă, să avem în vedere că, deși concentrațiile unui component diferă de la o fază la alta, aceste concentrații sînt totuși legate între ele prin intermediul potențialelor chimice, căci, la echilibru, potențialele chimice ale unuia și aceluiași component trebuie să fie egale în toate fazele.

$$\mu_1^{\mathrm{I}} = \mu_2^{\mathrm{II}} = \ldots\ldots\ldots = \mu_1^f$$

$$\mu_2^{\mathrm{I}} = \mu_2^{\mathrm{II}} = \ldots\ldots\ldots = \mu_2^f$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$\mu_c^{\mathrm{I}} = \mu_c^{\mathrm{II}} = \ldots\ldots\ldots = \mu_c^f$$

(Aici indicii superiori indică fazele, iar cei inferiori — componenții.)

Numărul acestor relații, care leagă între ele concentrațiile componenților din fazele sistemului, este egal cu $c(f-1)$. De aceea, pentru caracterizarea chimică a sistemului nu avem nevoie, de fapt, de toate cele $f(c-1)$ date. Din acestea trebuie să scădem pe acelea care pot fi deduse prin relațiile dintre potențialele chimice.

Deci, numărul de date absolut necesare pentru caracterizarea chimică a sistemului sînt doar următoarele:

$$f(c-1) - c(f-1) = c - f.$$

Adăugînd, acum, la datele de mai sus și cele două date care desemnează condițiile fizice T și P, ale sistemului, obținem numărul minim posibil de date care ne ajută să caracterizăm complet sistemul. Acest număr minim posibil de date, pe care îl vom nota cu simbolul „g", reprezintă „gradele de libertate" sau „varianța" sistemului:

$$g = c - f + 2.$$

Aceasta este expresia matematică a regulii fazelor (sau regula fazelor lui Gibbs), care leagă între ele „varianța", componenții și fazele sistemului aflat în echilibru. Așa cum s-a spus, cifra 2 se referă la cele două condiții

fizice T și P, însă, dacă sistemul se examinează în condiții izobare (sau izoterme), cifra 2 trebuie înlocuită cu cifra 1, adică:

$$g = c - f + 1.$$

Dimpotrivă, sînt cazuri cînd echilibrul sistemului este condiționat de mai mulți factori fizici. De pildă, în afară de T și P, sistemul poate fi influențat și de un cîmp electric sau gravitațional. De aceea, în cazul cel mai general, în locul cifrei 2 trebuie să figureze o cifră mai mare. În acest caz, regula fazelor trebuie scrisă astfel:

$$g = c - f + n,$$

unde „n" reprezintă numărul factorilor fizici externi care pot influența starea de echilibru a sistemului.

Dintre mărimile care intervin în regula fazelor, mai dificilă sub aspectul semnificației fizice este „varianța" sau „gradul de libertate" și, de aceea, vom insista puțin asupra acestei noțiuni. Să luăm ca exemplu sistemul monocomponent format din H_2O. Teoretic, acest sistem poate fi reprezentat prin trei faze: apa lichidă, apa solidă (gheața) și vaporii de apă, însă cele trei faze coexistă la echilibru numai la temperatura de 0,0075°C și la presiunea de 4,579 mm Hg. Cea mai mică variație de temperatură sau presiune atrage după sine dispariția uneia din faze. Prin urmare, în cazul dat nu putem modifica arbitrar nici una din cele două condiții fizice (temperatura și presiunea), fără a schimba numărul de faze. Alta este situația dacă la echilibru se găsesc numai două faze — de exemplu, apa lichidă și vaporii de apă — deoarece, în acest caz, ambele faze pot coexista în echilibru la diferite temperaturi și la diferite presiuni. Numai că oricărei temperaturi, alese arbitrar, îi corespunde doar o anumită presiune de echilibru, și invers. Aceasta înseamnă că, fără a schimba numărul de faze, putem alege arbitrar fie temperatura, fie presiunea, căci odată ce una dintre ele este aleasă arbitrar, cealaltă nu poate avea decît o valoare bine definită.

La sistemele formate din mai mulți componenți, concentrațiile componenților în faze devin și ei parametri ajutători ai caracterizării sistemului. În funcție de starea în care se găsește sistemul, variația arbitrară a concentrației componenților poate sau nu schimba numărul fazelor aflate în echilibru. Condițiile ca: temperatura, presiunea, concentrația etc., care pot fi schimbate arbitrar, între anumite limite, fără a determina schimbarea numărului sau naturii fazelor sistemului, reprezintă tocmai „gradul de libertate" al acestui sistem. Termenul sinonim de „varianță" derivă de la faptul că el desemnează condițiile care pot varia arbitrar. În exemplul de mai sus, cînd la echilibru se găsea apa lichidă, gheața și vaporii de apă, nu poate fi aleasă arbitrar nici una din condiții. Numărul gradelor de libertate în acest caz este zero și putem spune că sistemul este invariant sau că are varianța zero. În cazul cînd se poate modifica arbitrar o singură condiție, sistemul este monovariant. Tot astfel, pot să fie sisteme bivariante sau polivariante, dacă au două sau mai multe grade de libertate.

Presupunînd că la sistemul monocomponent și invariant, format din cele trei faze la echilibru (respectiv apă lichidă, gheață și vapori), adăugăm un alt component solubil în una sau în toate cele trei faze, să zicem NaCl, sistemul capătă un grad de libertate, pe considerentul că acum se poate modifica arbitrar concentrația NaCl în apă, în anumite limite, fără ca numărul fazelor să se schimbe. Dar dacă concentrația NaCl în apă atinge valori de saturație, în sistem apare o nouă fază, și anume cristalele de NaCl. În acest caz, sistemul devine din nou invariant, pe considerentul că, în prezența celor patru faze, nici concentrația nu poate fi schimbată arbitrar. Din acest exemplu, este ușor de observat că dacă numărul fazelor este constant, varianța crește cu numărul componenților, pentru că, în afară de temperatură și presiune, apar și valorile concentrațiilor în diferitele faze, care pot varia arbitrar, fără ca numărul fazelor să se schimbe.

Regula fazelor arată că sistemele devin invariante în cazul cînd $f = c + n$. (Dacă $n = 2$, invarianța sistemelor monocomponente apare cînd $f = 3$, la cele bicomponente cînd $f = 4$ etc.). Condiția monovariantă se îndeplinește cînd $f = c + n - 1$, condiția bivariantă, cînd $f = (c + n) - 2$, etc.

3. Regula fazelor mineralogice

Din punct de vedere mineralogic, regula fazelor este un instrument teoretic de mare importanță, căci ne dă posibilitatea să precizăm numărul maxim de faze minerale care pot să apară într-un sistem natural, dacă numărul componenților este cunoscut. Astfel:

$$f = c + n - g.$$

Rezultă de aici că la c = constant, numărul maxim de faze corespunde condițiilor cînd sistemul este invariant și acest număr scade pe măsură ce crește varianța. Geochimistul Goldschmidt a atras atenția asupra faptului că echilibrele fazelor minerale din roci se realizează în spații relativ mari în scoarță și, deci, într-o rocă în care echilibrul mineral a fost atins, temperatura și presiunea n-au fost constante, ele putînd varia de la un loc la altul, pe verticală sau pe orizontală. De aceea, sistemele petrografice ajunse la echilibru chimic trebuie considerate bivariante, deoarece T și P au variat pe intervale largi, fără ca numărul fazelor să se schimbe. În cazul acesta, numărul maxim al fazelor minerale în rocile aflate la echilibru este dat de relația:

$$f_{max} = c + 2 - 2 = c.$$

Relația de mai sus este cunoscută în mineralogie și geochimie sub numele de legea fazelor mineralogice. Ea enunță că numărul maxim al fazelor minerale este egal cu numărul componenților.

Geochimistul Korjinski este de părere că, în sistemele naturale, o parte din componenți sînt mobili (c_m) iar alții sînt inerți (c_i). Primii dintre

aceştia sînt acei componenţi a căror activitate este relativ constantă, pentru că ea nu depinde de starea sistemului, ci de starea în care se găseşte sursa din care au provenit. Astfel, H_2O, CO_2 şi alte substanţe volatile trebuie considerate componenţi mobili, fiindcă presiunile lor parţiale — şi deci activităţile lor — pot rămîne constante. După opinia lui Korjinski, legea fazelor mineralogice, în forma cea mai generală, trebuie scrisă astfel:

$$f = c - c_m = c_i,$$

adică numărul fazelor este egal cu numărul componenţilor inerţi.

Aplicarea legii fazelor minerale — şi cu atît mai mult a variantei propuse de Korjinski — solicită prudenţă, căci ea este condiţionată de stabilirea corectă a componenţilor. De cele mai multe ori, componenţii la care se referă regula fazelor nu sînt tot una cu substanţele individuale din care sînt formate fazele sistemului. De pildă, componenţii apei nu sînt hidrogenul şi oxigenul, ci substanţa H_2O, după cum componenţii feldspatului sodic nu sînt toate elementele care intră în formula $NaAlSi_3O_8$, ci pur şi simplu componentul este unul singur, respectiv albitul. Mineralele pure din punct de vedere chimic sînt monocomponente, oricît de complicată ar fi formula lor chimică. Numai mineralele mixte sînt policomponente. De aceea, concordanţa dintre numărul componenţilor şi numărul fazelor minerale, în cazul cînd acestea sînt pure, este un fapt de la sine înţeles, care nu necesită o demonstraţie suplimentară.

Confundarea noţiunii de „component", în accepţia termodinamicii, cu cel de „element chimic component" şi chiar cu cel de „oxid component" al unui sistem mineral poate duce la interpretări eronate. În general, se poate spune că numărul componenţilor termodinamici ai unui sistem cu f faze este numărul minim de substanţe chimice suficiente pentru determinarea compoziţiei oricărei faze.

4. Ecuaţia lui Clapeyron

Să presupunem că într-un sistem eterogen există, la echilibru, două faze izochimice sau două asociaţii de faze izochimice, pe care le vom simboliza prin literele A şi B (apa lichidă şi gheaţa, distenul şi sillimanitul etc.). Să admitem că A este starea stabilă în condiţii de temperatură relativ mici, iar B la temperaturi relativ mari.

Admiţînd, în continuare, că fazele au chimism constant, pentru o anumită presiune corespunde numai o anumită temperatură de echilibru, T_e. La această temperatură, trebuie satisfăcută egalitatea:

$$G_A = G_B \text{ sau } : G_B - G_A = \Delta G = 0,$$

unde G_A şi G_B sînt energiile libere ale fazelor A şi B. Orice variaţie a factorilor T şi P atrage după sine variaţia simultană a lui G_A şi G_B, însă echilibrul dintre A şi B se menţine numai dacă:

$$dG_A = dG_B.$$

Valorile lui G_A și G_B, determinate de schimbarea simultană a temperaturii și presiunii, vor fi:

$$dG_A = -S_A dT + V_A dP,$$

$$dG_B = -S_B dT + V_B dP.$$

Pentru păstrarea echilibrului este necesar ca:

$$-S_A dT + V_A dP = -S_B dT + V_B dP.$$

Regrupînd termenii, obținem:

$$(S_B - S_A)dT = (V_B - V_A)dP$$

sau:

$$\Delta S dT = \Delta V dP,$$

de unde:

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_{\Delta G=0} = \frac{\Delta V}{\Delta S}.$$

Ultimele două relații sînt forme de exprimare matematică a ecuației lui Clapeyron. Aici, ΔV și ΔS constituie volumul de transformare și, respectiv, entropia de transformare în condițiile de echilibru. Indicele $\Delta G = 0$ precizează tocmai condiția menținerii echilibrului între A și B pe tot parcursul variației factorilor T, P.

Dat fiind că, în condițiile transformării la echilibru

$$\Delta G = \Delta H - T_e \Delta S = 0,$$

însemnează că, la echilibru, avem:

$\Delta S = \dfrac{\Delta H}{T_e}$ (mărimea ΔH, luată cu semn invers, fiind efectul caloric al transformării de fază).

De aceea, ecuația lui Clapeyron mai poate fi scrisă și sub forma:

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_{\Delta G=0} = \frac{T_e \Delta V}{\Delta H}.$$

[Atragem atenția că, dacă temperatura este exprimată în grade C, presiunea în atmosfere, ΔS și ΔH în calorii, iar ΔV în cm³, ecuația lui Clapeyron trebuie scrisă astfel:

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_{\Delta G=0} = \frac{\Delta V}{\Delta S} \cdot \frac{1}{41{,}3}.$$

În acest caz, ea arată numărul de grade cu care variază temperatura de echilibru, la creşterea presiunii cu o atmosferă. Însă, dacă vom scrie ecuaţia sub forma :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\Delta G=0} = 41{,}3 \cdot \frac{\Delta S}{\Delta V},$$

atunci vom avea numărul de atmosfere cu care variază presiunea de echilibru, la creşterea temperaturii cu un grad C.]

Ecuaţia lui Clapeyron arată că dacă ΔV şi ΔS au acelaşi semn, temperatura de echilibru creşte cu presiunea şi scade, dacă au semne contrare. Viteza de creştere, sau de scădere, a lui T_e cu presiunea depinde de mărimea raportului $\Delta V/\Delta S$, care, teoretic, poate să oscileze între zero şi infinit.

5. Diagrama de echilibru termo-baric a fazelor

Variaţia temperaturii de echilibru cu presiunea poate fi uşor urmărită pe o diagramă, ale cărei coordonate sînt presiunea şi temperatura (fig. 24, *a*). Totalitatea combinaţiilor $T - P$ la care se menţine echilibrul între A şi B apare pe o astfel de diagramă sub forma unei linii — dreaptă sau curbă — numită linie de echilibru. Această linie exprimă şi condiţiile de monovarianţă a sistemului, dat fiind că aici putem să modificăm arbitrar unul din factori — temperatura sau presiunea — fără ca numărul fazelor să se schimbe. De aceea, în mod obişnuit, linia de echilibru se mai numeşte şi linie (curbă) monovariantă de echilibru. De o parte şi alta a liniei monovariante se găsesc cîmpurile bivariante, unde pot fi modificaţi independent doi factori (temperatura şi presiunea), fără să se schimbe numărul fazelor. Aceste cîmpuri bivariante sînt de fapt cîmpurile $T - P$ de stabilitate, fie ale termenilor A, fie ale termenilor B.

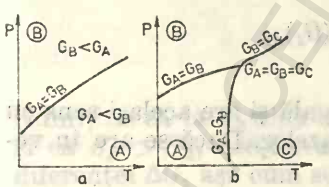


Fig. 24. — Diagrama $T - P$ de echilibru : *a*, diagrama de echilibru a două faze ; *b*, diagrame de echilibru a trei faze.

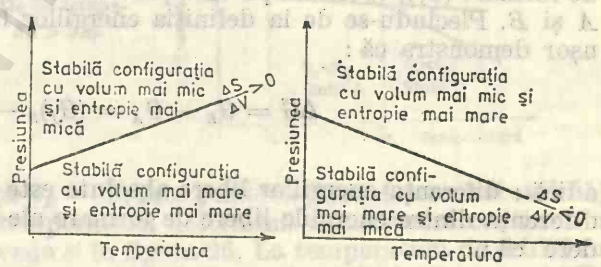


Fig. 25. — Relaţia dintre panta curbei de echilibru şi raportul $\Delta S/\Delta V$.

Panta curbei de echilibru depinde de semnul raportului $\Delta S/\Delta V$ (vezi fig. 25), iar curbura liniei este dată de viteza de variaţie a raportului $\Delta V/\Delta S$ cu temperatura şi presiunea (curbura fiind zero dacă raportul $\Delta V/\Delta S$ este constant).

Dacă sistemul are două sau mai multe linii monovariante, cu pante diferite, ele se pot intersecta (fig. 24, *b*). Punctul de intersecţie desemnează condiţia de invarianţă a sistemului şi, de aceea, se mai numeşte „punct invariant". În acest punct se găseşte numărul maxim de faze — la echilibru — pentru sistemul dat.

În funcţie de amplitudinea variaţiilor temperaturii şi presiunii, precum şi în funcţie de sensibilitatea sistemului, pe o diagramă de echilibru $T - P$ se pot găsi unul sau mai multe puncte invariante.

6. Determinarea temperaturii de echilibru a fazelor prin metoda termodinamică

Din ecuaţia lui Clapeyron rezultă că, dacă se cunoaşte temperatura de echilibru între fazele A şi B, la o presiune dată, se poate determina temperatura de echilibru pentru oricare altă presiune, cu condiţia să se cunoască diferenţele ΔS (sau ΔH) şi ΔV dintre faze. În cele ce urmează, se va arăta că dacă, în afară de aceste mărimi, se cunosc şi diferenţele $\Delta G = G_B - G_A$ (pentru alte condiţii decît cele de echilibru), se poate determina relativ uşor temperatura de echilibru la o presiune dată.

Să presupunem că fazele A şi B au entropiile : $S_A < S_B$ şi că, la temperatura standard T_0, faza A este stabilă, iar B este instabilă — adică la T_0 energiile libere ale celor două faze sînt în relaţia :

$$G_A < G_B.$$

Diferenţa $G_B - G_A$, de la condiţia standard, o vom nota cu ΔG^0. În practică, determinarea diferenţei ΔG^0 se poate face prin mai multe metode, dar cele mai simple sînt acelea care se bazează pe energiile libere de formare (G_f), eventual pe entalpiile de formare (H_f) şi entropiile fazelor A şi B. Plecîndu-se de la definiţia energiilor libere de formare, se poate uşor demonstra că :

$$\Delta G = G_B - G_A = (G_f)_B - (G_f)_A,$$

adică : diferenţa energiilor libere absolute este egală şi are acelaşi sens cu diferenţa dintre energiile libere de formare ale fazelor. Dacă se are în vedere că :

$$G = H - TS,$$

în locul ecuaţiei :

$$\Delta G = G_B - G_A,$$

se poate scrie :

$$\Delta G = (H_B - TS_B) - (H_A - TS_A) = \Delta H - T\Delta S.$$

Diferența ΔH poate fi calculată cu ajutorul entalpiilor de formare:

$$\Delta H = H_B - H_A = (H_f)_B - (H_f)_A,$$

iar diferența ΔS poate fi calculată direct din entropiile absolute:

$$\Delta S = S_B - S_A.$$

Deci, dacă ne sînt date valorile G_f^0, H_f^0, S^0 — pentru condițiile standard — se poate calcula diferența ΔG^0. Pentru calcularea lui ΔG la alte temperaturi și presiuni trebuie să se aibă în vedere că:

$$(\partial G/\partial T)_P = -S \quad \text{și} \quad (\partial G/\partial P)_T = V.$$

De aici deducem:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S \quad \text{și} \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T = \Delta V.$$

Pentru orice temperatură și presiune, valoarea lui ΔG va fi:

$$\Delta G^{(T,P)} = \Delta G^0 - \int_{T_0}^{T} \Delta S \mathrm{d}T + \int_{P_0}^{P} \Delta V \, \mathrm{d}P.$$

La presiune constantă,

$$\Delta G^{(T)} = \Delta G^0 - \int_{T_0}^{T} \Delta S \mathrm{d}T.$$

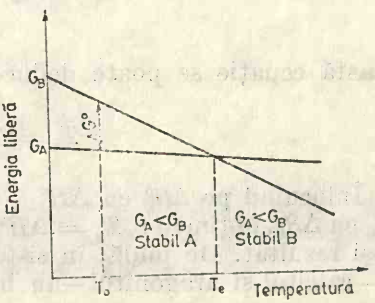


Fig. 26. — Variația izobară a energiilor libere ale fazelor A și B funcție de temperatură (aici se consideră $S_A > S_B$).

Admițînd că la T_0 diferența $G_B - G_A$ este pozitivă (faza A este mai stabilă) și că $S_B > S_A$, creșterea temperaturii determină o micșorare continuă a diferenței ΔG, așa cum se vede și în figura 26. La temperatura de echilibru T_e, energiile libere ale fazelor A și B devin egale și deci diferența $\Delta G^{(T_e)}$ este nulă. De aceea, pentru temperatura de echilibru avem:

$$\Delta G^{(T_e)} = \Delta G^0 - \int_{T_0}^{T_e} \Delta S \mathrm{d}T = 0$$

sau:

$$\Delta G^0 = \int_{T_0}^{T_e} \Delta S \mathrm{d}T = \Delta \bar{S} \, (T_e - T_0).$$

Ultima relație permite calcularea temperaturii de echilibru:

$$T_e = T_0 + \frac{\Delta G^0}{\Delta \bar{S}},$$

unde $\Delta \bar{S}$ este media diferenței $S_B - S_A$, pe intervalul dintre temperatura inițială T_0 și temperatura T_e. Avîndu-se în vedere că în multe cazuri diferența ΔS este slab influențată de temperatură, la calculele estimative, în locul valorii medii $\Delta \bar{S}$ se poate folosi diferența ΔS° — de la condițiile standard.

În cazul cînd nu se cunosc valorile ΔG^0, temperatura de echilibru se deduce din diferențele de entalpie. Într-adevăr, știind că:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

pentru temperatura de echilibru avem:

$$0 = \Delta H^{(T_e)} - T_e \Delta S^{(T_e)}.$$

Aproximînd că

$$\Delta H^{(T_e)} = \Delta H^0 \quad \text{și:} \quad \Delta S^{(T_e)} = \Delta S^0,$$

rezultă:

$$T_e = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0}.$$

[Această ecuație se poate deduce logic și din formula:

$$T_e = T_0 + \Delta G^0/\Delta S.$$

Înlocuind pe ΔG^0 cu $\Delta H^\circ - T_0 \Delta S^0$ și, apoi, înmulțind și împărțind pe T_0 cu ΔS_0, obținem: $T_e = \Delta H^0/\Delta S^0$.] Ambele formule de calcul dau același rezultat. De pildă, în sistemul monocomponent $CaCO_3$, cele două faze — calcitul și aragonitul — au în condițiile standard următoarele diferențe:

$$\Delta G^\circ = (G_f^0)_{\text{aragonit}} - (G_f^0)_{\text{calcit}} = -230 \text{ cal}$$

$$\Delta S^\circ = S^\circ_{\text{aragonit}} - S^\circ_{\text{calcit}} = 1 \text{ cal}$$

$$\Delta H^\circ = (H_f^0)_{\text{aragonit}} - (H_f^0)_{\text{calcit}} = 68{,}15 \text{ cal}.$$

Folosind cele două formule de calcul a temperaturii T_e, avem:

$$T_e = T_0 + \Delta G^0/\Delta \bar{S} = 298{,}15^\circ\text{K} + (-230/1) = 68{,}15^\circ\text{K}$$

$$T_e = \Delta H^0/\Delta S^0 = 68{,}15/1 = 68{,}15^\circ\text{K}.$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

7. Determinarea presiunii de echilibru a fazelor

Să presupunem că fazele izochimice A și B, care pot trece una în alta prin variațiile de presiune, se caracterizează prin volumele $V_A > V_B$. Să presupunem, în continuare, că, în condițiile standard, $G_A < G_B$ și deci $\Delta G^\circ \neq 0$. Păstrînd temperatura constantă și mărind presiunea, energiile libere G_A și G_B vor crește în ritmuri diferite, proporțional cu volumele molare V_A și V_B. Pe o diagramă $G - P$, variația celor două energii libere cu presiunea apare ca două curbe, cu pante diferite, care se intersectează la presiunea de echilibru P_e (fig. 27).

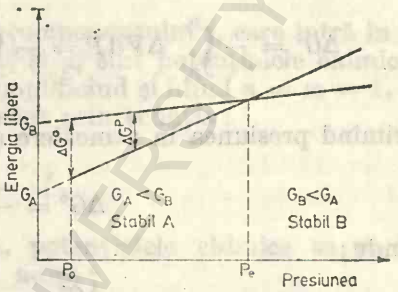


Fig. 27.— Variația izotermă a energiei libere cu presiune a două stări polimorfe A și B, caracterizate prin volumele: $V_A > V_B$.

Pentru o presiune oarecare,

$$\Delta G^{(P)} = \Delta G^\circ + \int_{P_0}^{P} \Delta V \mathrm{d}P,$$

iar la presiunea de echilibru,

$$\Delta G^\circ = -\int_{P_0}^{P_e} \Delta V \mathrm{d}P.$$

Dacă ambele faze A și B sînt condensate (solide sau lichide), diferența ΔV este practic neinfluențată de presiune. De aceea, pentru fazele condensate, prin integrarea ultimei ecuații, se obține:

$$\Delta G^\circ = -\Delta V(P_e - P_0),$$

de unde:

$$P_e = \frac{-\Delta G^\circ}{\Delta V} + P_0.$$

[Aici presiunea se va exprima direct în atmosfere, cu condiția să se introducă coeficientul de transformare a unităților de lucru mecanic (atm. cm³) în calorii:

$$P_{e(\mathrm{atm})} = \frac{-\Delta G^\circ_{(\mathrm{calorii})}}{V(\mathrm{cm}^3)} \cdot 41{,}3 + P_{0(\mathrm{atm})} \cdot \Big]$$

În cazul că una din faze este condensată (solid sau lichid), iar cealaltă fază este gaz, diferența ΔV este practic egală cu volumul fazei gazoase:

$$\Delta V = V_{B(\text{cond})} - V_{A(\text{gaz})} = V_{A(\text{gaz})}.$$

La presiuni nu prea înalte,

$$\Delta V = V_{\text{gaz}} = nRT/P,$$

de aceea

$$\Delta G^\circ = -\int_{P_0}^{P_e} \Delta V \mathrm{d}P = -\int_{P_0}^{P_e} V_{\text{gaz}}\, \mathrm{d}P = -nRT \ln \frac{P_e}{P_0}.$$

Exprimînd presiunea în atmosfere și luînd $P_0 = 1$,

$$\Delta G^\circ = -nRT \ln P_e,$$

de unde:

$$\ln P_e = \frac{-\Delta G^\circ}{nRT}, \text{ sau: } P_e = 10^{-\Delta G^\circ/2{,}3nRT}.$$

Reținem că această formulă de calcul este corectă doar pentru presiunile mici. Pentru presiunile mari, în locul presiunii, prin aceeași formulă, se calculează fugacitatea de echilibru, f_e, adică:

$$\ln f_e = \frac{-\Delta G^\circ}{nRT}, \text{ sau: } f_e = 10^{-\Delta G^\circ/2{,}3nRT}.$$

Transformarea fugacității de echilibru în valori de presiune se face utilizînd coeficienții de fugacitate, specifici fiecărei faze gazoase în parte.

8. Relația dintre temperatura de echilibru a fazelor și concentrație

Să admitem că o substanță monocomponentă oarecare „*i*" este reprezentată prin fazele *A* și *B*, aflate în echilibru, la temperatura T_e. Să admitem, de data aceasta, că substanța *i* din faza *B* (de înaltă temperatură) are posibilitatea să-și schimbe independent concentrația, dizolvînd o altă substanță, în timp ce faza *A* — de joasă temperatură — rămîne pură. Ca exemplu poate servi sistemul bifazic format din topitură și faza solidă. În aceste exemple, topitura poate prelua în soluție relativ ușor un alt component, în timp ce faza solidă corespondentă își păstrează chimismul constant.

BCU / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Schimbarea independentă a concentrației substanței i în faza B modifică temperatura de echilibru. Pentru a găsi relația de dependență dintre temperatura de echilibru T_e și concentrația componentului i, în fază B (pe care o vom nota cu simbolul X_i^B), putem raționa astfel:

La temperatura inițială de echilibru este satisfăcută egalitatea:

$$G_i^A = G_i^B$$

sau

$$n\ \mu_i^A = m\ \mu_i^B$$

(unde n și m sînt numărul de moli ai componentului i, care intră în alcătuirea fazelor A și respectiv B, iar μ_i^A și μ_i^B sînt potențialele chimice ale componentului i în cele două faze). Simplificînd și luînd $n = m = 1$, echilibrul dintre fazele A și B poate fi redat prin ecuația:

$$\mu_i^A = \mu_i^B.$$

Schimbînd izobar temperatura, potențialele chimice se modifică proporțional cu entropiile S_i^A și S_i^B, adică:

$$\mathrm{d}\mu_i^A = -S_i^A\,\mathrm{d}T \text{ și } \mathrm{d}\ \mu_i^B = -S_i^B\mathrm{d}T.$$

Dacă simultan cu schimbarea temperaturii se schimbă și concentrația X_i^B a componentului i în faza B, variația μ_i^B va fi:

$$\mathrm{d}\ \mu_i^B = -S_i^B\mathrm{d}T + RT\mathrm{d}\ \ln\ X_i^B.$$

Pentru păstrarea echilibrului dintre A și B, pe parcursul schimbării temperaturii și concentrației X_i^B, este necesar să se respecte egalitatea:

$$\mathrm{d}\mu_i^A = \mathrm{d}\mu_i^B$$

sau

$$-S_i^A\mathrm{d}T = -S_i^B\mathrm{d}T + RT\mathrm{d}\ (\ln\ X_i^B)$$

de unde:

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}(\ln X_i^B)} = \frac{RT}{S_i^B - S_i^A} \text{ sau: } \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}X_i^B} = \frac{RT}{S_i^B - S_i^A} \cdot X_i^B.$$

Această ecuație stabilește variația temperaturii de echilibru a fazelor A și B, în funcție de concentrația componenților în faza B. După cîte se poate vedea, dacă entropia componentului i în faza B este mai mare decît în faza A (diferența $S_i^B - S_i^A$ este pozitivă), scăderea concentrației lui i în faza B atrage după sine micșorarea temperaturii de echilibru.

[În situația contrară — că faza A, de joasă temperatură, asigură o miscibilitate a componentului i cu alte substanțe, iar faza B își păstrează chimismul constant — temperatura de echilibru crește cu diluția componentului i în faza A. (De observat că dacă ambele faze A și B asigură o miscibilitate identică a componentului i cu alte substanțe — dacă $dX_i^A = dX_i^B$ — temperatura de echilibru nu se schimbă.).]

9. Adîncimea de echilibru a fazelor minerale în spațiul geologic

Condițiile $T - P$ de echilibru ale anumitor faze, indicate de curbele monovariante, se realizează în spațiul geologic în puncte bine definite. Pe verticala unui anumit loc din spațiul geologic, condițiile $T - P$ de echilibru ale fazelor date corespund unei adîncimi h_e (adîncime de echilibru). La adîncimi diferite de h_e, fazele, chiar dacă întîmplător coexistă, nu se găsesc în echilibru, pentru că numai unele dintre ele sînt stabile — celelalte fiind metastabile și tind ca, în decursul timpului, să treacă în faze stabile.

Adîncimea de echilibru are o reală importanță geologică, în primul rînd pentru că ea introduce un element de discontinuitate în spațiul geologic; în al doilea rînd, pentru că transformările de fază, în cazul că sînt declanșate de variațiile în timp ale factorilor T și P, se localizează de o parte și de alta a adîncimii de echilibru. Din acest punct de vedere, adîncimea h_e poate fi considerată locul cu mare sensibilitate la variațiile în timp ale temperaturii și presiunii.

Pentru determinarea adîncimii de echilibru, trebuie să se cunoască, pe de o parte, diagramele de echilibru ale fazelor care ne interesează, iar pe de altă parte, gradienții geotermici verticali.

Punînd pe aceeași diagramă $T - P$ atît gradientul geotermic vertical, cît și curba monovariantă de echilibru a unor faze date se pot obține două situații:

a) Curba gradientului geotermic nu intersectează curba de echilibru a fazelor (fig. 28 *a*). Aceasta înseamnează că în spațiul geologic, în condițiile unui gradient geotermic normal, nu se realizează condiția de echilibru a fazelor sau, altfel spus, că spațiul geologic nu asigură condiția de stabilitate decît a uneia dintre faze (în cazul din fig. 28, *a* în tot spațiul geologic se asigură doar condiția de stabilitate a fazei A).

b) Curba gradientului geotermic intersectează curba monovariantă de echilibru într-un punct, care corespunde adîncimii de echilibru, h_e (fig. 28, *b*). În spațiul geologic, de la $h = 0$ pînă la $h = h_e$, se realizează condițiile de stabilitate ale uneia dintre faze, respectiv A, iar în spațiul $h > h_e$ se realizează condițiile de stabilitate pentru cealaltă fază, respectiv B. Punctul h_e este singurul loc pe verticală unde sînt stabile ambele faze A și B, iar adîncimea acestui punct poate fi citită direct pe diagramă. Un caz concret este redat în figura 29.

De notat că adîncimea de echilibru a unei faze date depinde de panta gradientului geotermic (fig. 30). De aceea, datorită faptului că gradientul geotermic se schimbă de la un loc la altul, în diferite puncte dintr-o regiune dată, adîncimile h_e, pentru aceeași pereche de faze, diferă de la un loc

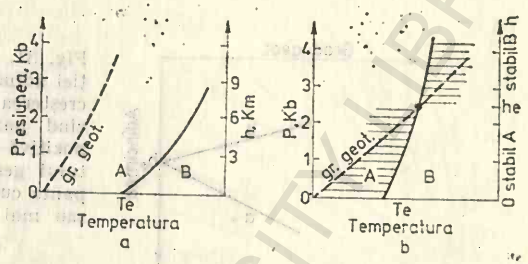


Fig. 28. — Determinarea pe cale grafică a adîncimilor de echilibru a fazelor cu ajutorul diagramelor T — P de echilibru : *a*, cazul cînd gradientul geotermic normal nu intersectează curba monovariantă de echilibru ; *b*, cazul cînd curba gradientului geotermic intersectează curba de echilibru a fazelor A și B.

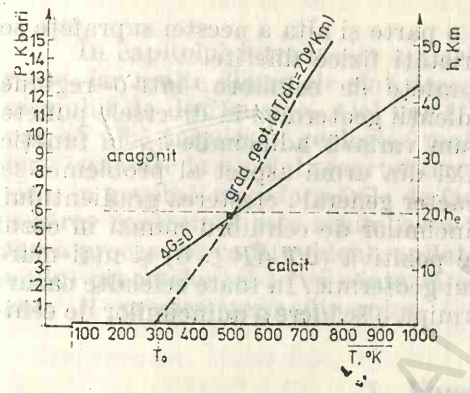


Fig. 29. — Adîncimea de echilibru dintre calcit și aragonit, în ipoteza că gradientul geotermic este de 20°/km și că panta curbei monovariante este : $dP/dT = 14{,}7$ bari/grad.

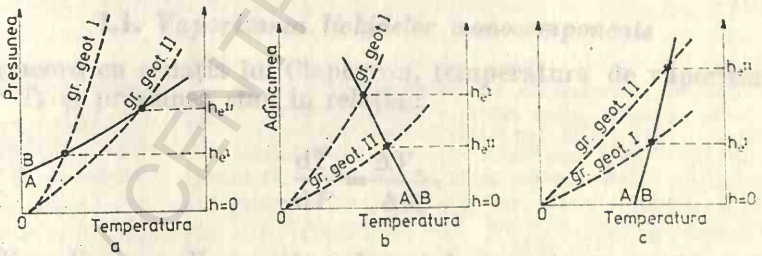


Fig. 30. — Deplasarea adîncimii de echilibru, în funcție de valoarea gradientului geotermic : *a*, cazul cînd panta gradientului geotermic (dT/dh) este mai mică decît panta curbei de echilibru ; *b*, cazul cînd panta curbei monovariante este negativă ; *c*, cazul cînd panta curbei monovariante este pozitivă, dar mai mică decît panta gradientului geotermic.

la altul. Locul geometric al tuturor adîncimilor h_e dintr-o regiune dată reprezintă suprafața de echilibru a fazelor sau, mai precis, „geosuprafața" de echilibru (avîndu-se în vedere că ea este situată în spațiul geologic). Datorită variabilității gradientului geotermic, „geosuprafața" de echilibru

este neregulată și ea nu trebuie confundată nici cu suprafața izobatială (suprafața de egală adîncime), nici cu suprafața izobară (de egală presiune) și nici cu suprafața izotermă din spațiul geologic. Dacă în spațiul geologic dat s-a atins într-adevăr echilibrul termodinamic și nu mai există stări minerale metastabile, geosuprafața de echilibru corespunde unei suprafețe

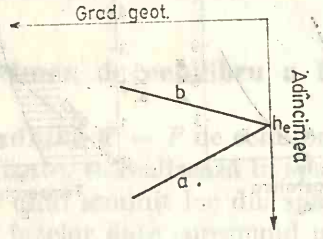


Fig. 31. — Schiță generalizată a variației adîncimii de echilibru, în funcție de creșterea gradientului geotermic : *a*, cazul cînd panta curbei monovariante este pozitivă și mai mare decît panta gradientului geotermic vertical ; *b*, cazul cînd panta curbei monovariante este negativă sau mai mică decît panta gradientului geotermic vertical.

de discontinuitate fizică, deoarece de o parte și alta a acestei suprafețe se găsesc faze izochimice, dar cu proprietăți fizice diferite.

Pentru precizarea unei geosuprafețe de echilibru, într-o regiune dată, este suficient să cunoaștem gradienții geotermici în diversele puncte ale acelei regiuni, precum și modul cum variază adîncimile h_e, în funcție de variația gradienților geotermici. Cel din urmă aspect al problemei se reduce, în fond, la o observație cu caracter general : creșterea gradientului geotermic determină o creștere a adîncimilor de echilibru numai în cazul cînd panta curbei monovariante este pozitivă ($dT/dP > 0$) și mai mare decît panta curbei care redă gradientul geotermic. În toate celelalte cazuri creșterea gradientului geotermic determină o scădere a adîncimilor de echilibru (fig. 31).

VI

CÎTEVA PROCESE MINERALE EXAMINATE PRIN METODA TERMODINAMICII

În capitolul introductiv s-a arătat că procesele minerale sînt numeroase, iar multe dintre ele sînt deosebit de complicate sub aspectul mecanismului de desfășurare. Aici vor fi tratate cîteva din acele procese care par să aibă implicații geologice mai profunde, avîndu-se în vedere larga lor răspîndire la nivelul scoarței terestre și al mantalei superioare. Acestea sînt, în general, transformările de fază și reacțiile chimice dintre minerale, a căror consecință este schimbarea calitativă a sistemelor minerale. Tratarea proceselor va fi, evident, unilaterală. Nu se va insista asupra mecanismului proceselor, ci se va căuta să se evidențieze doar sensul acestora așa cum îl prezice termodinamica.

1. Vaporizarea

1.1. *Vaporizarea lichidelor monocomponente*

În acord cu ecuația lui Clapeyron, temperatura de vaporizare a lichidelor T_v și presiunea stau în relația:

$$\frac{dT_v}{dP} = \frac{\Delta V_v}{\Delta S_v},$$

unde $\Delta V_v = V_{vapori} - V_{lichid}$ este volumul de vaporizare, iar $\Delta S_v = S_{vapori} - S_{lichid}$ este entropia de vaporizare.

Deoarece ΔV_v și ΔS_v sînt pozitive (pe considerentul că volumul și entropia vaporilor sînt mai mari decît la lichidele corespondente), înseamnă că temperatura de vaporizare crește cu presiunea. Elementul caracteristic este însă faptul că viteza de creștere a lui T_v cu P este foarte neuniformă. La presiuni mici, volumul gazului este incomparabil mai mare decît volumul lichidului și deci,

$$\Delta V_v = V_{gaz} - V_{lichid} \simeq V_{gaz} = RT/P.$$

De aceea, în domeniul presiunilor mici, ΔV_r este foarte mare, ceea ce determină o creștere foarte rapidă a lui T_r cu presiunea. La presiuni mici gradientul dT_r/dP este aproximativ egal cu $RT/P\Delta S_r$. Pe măsură ce crește presiunea, volumul gazului se micșorează într-un ritm rapid (fig. 32), spre deosebire de volumul lichidului, care se micșorează lent. În felul acesta, ΔV_r se micșorează treptat, atrăgînd după sine o micșorare a gradientului dT_r/dP, fapt ilustrat în diagramele de echilibru $T-P$ din figurile 33 și 34. Dacă la presiuni mici, curba monovariantă de echilibru a vaporilor cu lichidul formează un unghi mic cu izoterma, la presiuni mai mari ea tinde să devină perpendiculară pe izotermă, întrerupîndu-se brusc în punctul critic, precizat de temperatura critică, T_c, și presiunea critică, P_c. Sub punctul critic, adică în domeniul caracterizat prin $T<T_c$ și $P<P_c$, deosebirile fizice dintre faza gazoasă și cea lichidă sînt evidente în special deosebirile de densitate. În domeniul subcritic, trecerea de la faza lichidă la cea gazoasă (sau invers) se face prin salt, marcat prin variații finite de volum, densitate, entropie, entalpie etc., variațiile fiind cu atît mai mici, cu cît ne apropiem de punctul critic. La punctul critic dispare diferența de densitate dintre faza gazoasă și cea lichidă, adică din punct de vedere fizic cele două faze devin identice. În domeniul „supracritic" ($T > T_c$ și $P > P_c$), există o singură fază fluidă „supracritică", ce are proprietatea de a-și schimba gradat densitatea funcției de T și P. Astfel, prin creșterea izotermă a presiunii sau prin scăderea izobară a temperaturii, fluidul supracritic poate trece fără salt, de la stări cu densitate mică, specifice vaporilor, la stări cu densitate mare, specifice lichidelor.

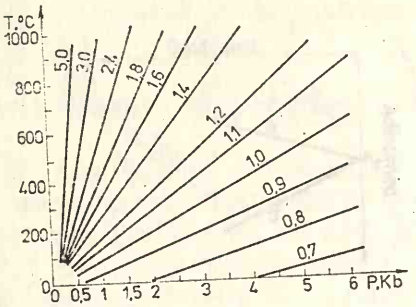


Fig. 32. — Volumul specific al CO_2 la diverse temperaturi și presiuni (după Smith, 1954, cu corecții aduse de Kennedy, 1954, după Sobolev și colab. 1977).

În figura 33 sînt arătate, de asemenea, cele două căi, principial diferite, de trecere de la domeniul lichid la cel gazos. Una este calea indirectă, prin schimbarea condițiilor $T - P$ în așa fel încît să se ocolească punctul critic. (Aceasta este o evaporare lentă, fără salturi bruște ale densităților.)

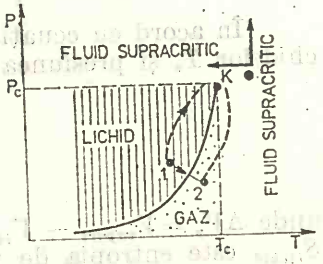


Fig. 33. — Curba monovariantă a fierberii lichidelor (K = punctul critic; săgețile pline arată sensurile izoterme și izobare în care crește gradat densitatea fluidului supracritic). Săgețile punctate arată cele două căi principial deosebite prin care se poate face trecerea de la starea lichidă (1) la starea gazoasă (2) — respectiv trecere prin salt, în domeniul subcritic și trecere gradată, fără salt, prin ocolirea punctului critic.

Cealaltă cale este trecerea directă, prin intersectarea curbei de echilibru dintre lichid și vapori (ceea ce presupune un proces discontinuu, cu o variație bruscă de volum, de entropie și cu efect caloric endoterm). În condiții izobare, intersectarea curbei se realizează prin creșterea temperaturii,

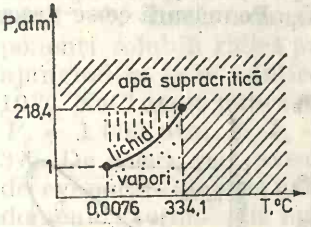


Fig. 34. — Curba monovariantă de vaporizare a apei pure.

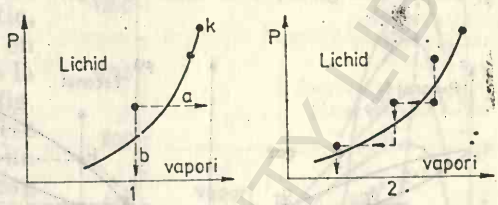


Fig. 35. — Căi posibile de vaporizare a apei: *1*, vaporizarea prin creșterea izobară a temperaturii (calea *a*) și prin scăderea izotermă a presiunii (calea *b*); *2*, vaporizare și condensarea repetată, pe fondul global al răcirii.

iar în condiții izoterme, prin micșorarea presiunii (fig. 35-1.). Prin variații succesive de temperatură și presiune, se poate trece, în mod repetat, de la lichid la vapori, chiar și pe fondul general de răcire al sistemului (fig. 35-*2*). În situațiile geologice, așa ceva se poate realiza în decursul ascensiunii spre suprafață a lichidelor fierbinți.

1.2. *Vaporizarea unei soluții lichide*

Așa cum rezultă din figura 34, un lichid monocomponent, la presiune constantă, are o temperatură de evaporare bine definită, fiind o constantă caracteristică lichidului. (Tot astfel, la temperatură constantă, există o presiune de evaporare bine definită.) Spre deosebire de lichidul monocomponent, lichidul policomponent, în condiții izobare, se evaporă, de obicei, pe un interval de temperatură (și pe un interval de presiune, în condițiile izoterme). La lichidele binare, intervalul termic (sau baric) de evaporare poate fi mai bine urmărit pe o diagramă de tip $T - X$ sau $P - X$. Fie un lichid mixt, format din doi componenți A și B, cu temperaturile izobare de evaporare T_A și T_B. Să considerăm că $T_A > T_B$ și, în acest caz, spunem că B este „mai ușor volatil" decît componentul A, care este „mai greu volatil". Lichefierea lichidului mixt (A, B) este arătată în diagrama din figura 36, *a*. Aici, domeniul termic al lichidului este separat de cel al gazului prin două curbe, care se întretaie în punctele T_A și T_B. Curba inferioară desemnează compoziția lichidului, la diverse temperaturi, care se găsește în echilibru cu vaporii — a căror compoziție este redată pe curba superioară. În domeniul $T - X$ dintre cele două curbe coexistă, la echilibru, atît lichidul mixt, cît și faza mixtă gazoasă.

Să urmărim acum evaporarea lichidului mixt, cu compoziția X_1, situat în condiția 1. Prin încălzirea lichidului se ajunge la evaporarea parțială a acestuia, la temperatura T_1. Din evaporarea parțială, rezultă un gaz g_1, cu compoziția X_{g1}, ceea ce arată că faza gazoasă este mai bogată în componentul ușor volatil, decît faza lichidă cu care se găsește în echi-

libru. Prin creșterea în continuare a temperaturii, compoziția fazei gazoase se deplasează spre stînga, ajungînd ca, la temperatura T_2, să fie asemănătoare cu compoziția lichidului inițial (X_1). În același timp, s-a produs și modificarea treptată a compoziției lichidului, astfel că, la temperatură T_2, în timp ce faza gazoasă g_2 are compoziția X_1, faza lichidă l_2, cu care se găsește în echilibru, are compoziția X_{l_2}. Pe măsură ce se trece

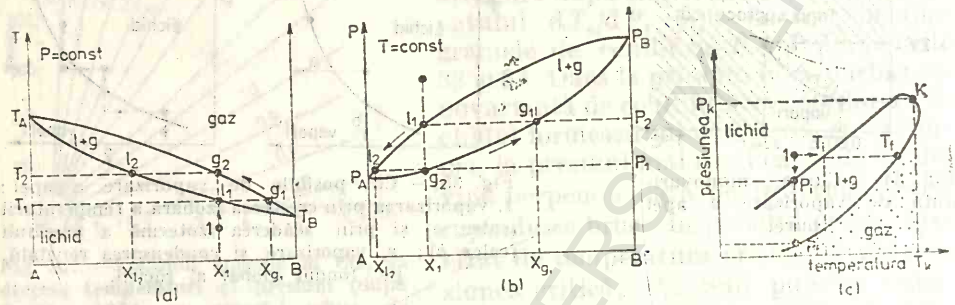


Fig. 36. — Evaporarea soluțiilor lichide (explicații în text).

de la T_1 la T_2 se schimbă nu numai compoziția celor două faze în echilibru, dar și cantitățile lor relative. La T_1, unde începe evaporarea, faza gazoasă este infimă comparativ cu faza lichidă. Dar, pe măsură ce crește temperatura, proporția fazei gazoase crește în detrimentul celei lichide, așa încît, la T_2, faza lichidă devine infimă, în raport cu faza gazoasă. De aceea, la T_2, se definitivează evaporarea (gazul capătă compoziția lichidului inițial). Intervalul dintre T_1 și T_2 este intervalul de evaporare izobară a lichidului mixt. [El diferă de la un sistem la altul și de la o compoziție la alta, numai în cazuri excepționale — ca de exemplu la soluțiile lichide azeotrope — se poate întîmpla ca, pentru anumite compoziții, intervalul ΔT de evaporare să fie zero.]

Evaporarea izotermă a lichidului mixt, ca urmare a scăderii presiunii, este arătată în figura 36, *b*. Aici, evaporarea parțială a lichidului, cu compoziția X_1, începe la presiunea P_2 și se sfîrșește la presiunea P_1 (iar în intervalul de evaporare $P_2 - P_1$ are loc, de asemenea, o schimbare treptată a chimismului și proporțiilor celor două faze).

În figura 36 (*c*) este prezentată diagrama $T-P$ de evaporare a soluției lichide. Cele două curbe desemnează intervalul termo-baric de evaporare a lichidului mixt, iar punctul K, unde se împreună curbele, reprezintă punctul critic al soluției lichide. Sub punctul critic, evaporarea izobară a lichidului L_1 începe la temperatura T_1 și se termină la T_f, iar evaporarea izotermă începe la presiunea P_1 și se termină la presiunea P_f. Intervalul de evaporare ΔT și ΔP se micșorează treptat, pe măsură ce ne apropiem de punctul K. (Cele două intervale ΔT și ΔP nu tind simultan spre zero; de aceea punctul critic al unei soluții lichide nu corespunde riguros cu temperatura maximă la care este posibilă evaporarea și nici cu presiunea maximă.)

Fără îndoială, lichidul cu cea mai mare importanță pentru sistemele minerale din scoarța terestră este apa, cu numeroșii ei componenți naturali,

pe care îi conține în soluție. Prezența substanțelor dizolvate schimbă condițiile critice ale apei, implicit condițiile termobarice de evaporare a acesteia. Punctul critic al apei pure, cum rezultă din figura 34, este desemnat de presiunea critică $P_c = 218{,}4$ atm și temperatura critică, $T_c = 334{,}1°$ C. Însă, adausul de componenți solubili ridică punctul critic, ajungînd ca la o soluție de apă cu 10% NaCl acest punct să se ridice la $P_c = 1\,000$ atm și $T_c = 650°$C (fig. 37). De aceea, pot avea loc procese de evaporare ale apei naturale într-un domeniu termobaric mult mai larg decît al apei pure. Evaporarea parțială a soluției apoase, datorită jocului independent al temperaturii și presiunii (fie prin încălzire, fie prin scăderea presiunii) pare să fie un mijloc eficace de depunere a substanțelor solubile pe care le conține lichidul hidrotermal (căci vaporii de apă nu pot prelua, în soluție, decît o cantitate neînsemnată din componenții minerali ai lichidului).

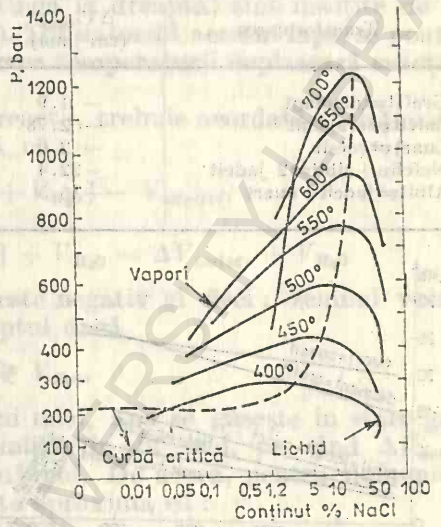


Fig. 37. — Deplasarea punctului critic al apei, funcție de conținutul de NaCl (după Tachenouchi și Kennedy, 1964).

2. Transformări solid ⇌ solid

Pe lîngă transformările polimorfe, în acest grup intră și reacțiile minerale de tipul :

$$A^1_{(solid)} + A^2_{(solid)} + \ldots + A^n_{(solid)} \rightleftharpoons B^1_{(solid)} + B^2_{(solid)} + \ldots + B^m_{(solid)}$$

Ca exemplu poate servi reacția :

$$2\,CaSiO_3 + CaAl_2Si_2O_8 \rightleftharpoons Ca_3Al_2Si_3O_{12} + SiO_2$$
wollastonit anortit grossular cuarț

Caracteristica termodinamică a acestor transformări este faptul că volumul de transformare (ΔV_{trans}) și entropia de transformare (ΔS_{trans}) sînt mărimi puțin influențate de temperatură și presiune. În consecință, raportul $\Delta V_{trans}/\Delta S_{trans}$ este practic constant, ceea ce face ca liniile monovariante de echilibru din diagramele $T-P$ să fie drepte, cu pante constante. În cele mai multe cazuri, panta curbei monovariante este pozitivă, înclinările variind de la caz la caz, în funcție de valorile volumelor și entropiilor de transformare. În tabelul nr. 9 sînt redate valorile ΔV_{trans}, ΔS_{trans},

Tabelul nr. 9

Mărimile ΔV_{trans}, ΔS_{trans}, dP/dT și presiunea de echilibru, P_e^0, la temperatura 25°C, pentru cîteva transformări solid⇌solid (calculate din tabelele lui Robie și Waldbaum, 1968)

Transformarea	ΔV_{trans} (cm³/mol)	ΔS_{trans} (u.e)	dP/dT (bari/grad)	P_e^0 (atm)
Grafit⇌diamant	— 1,9	— 1,1	24,0	15,1
Calcit⇌aragonit	— 2,78	— 1,1	16,4	3,7
Cuarț⇌coesit	— 2,0	— 0,55	11,0	20,4
Nefelin+albit⇌2 jadeit	—32,4	—14,0	17,9	3,4
Albit⇌jadeit+cuarț	—16,5	— 7,9	19,8	4,3

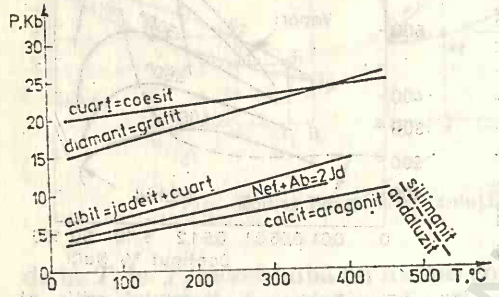


Fig. 38. — Curbele $T-P$ de echilibru ale cîtorva transformări de tip solid ⇌ solid.

gradientul dP/dT, precum și presiunile P_e^0 de echilibru la temperatura standard ($T = 25°C$) pentru cîteva transformări de tip solid ⇌ solid. Pe baza acestor valori, în figura 38 sînt trasate curbele monovariante de echilibru ale fiecărei transformări consemnate în tabel, pentru a se evidenția și mai bine creșterea liniară a presiunii de echilibru cu temperatura.

Mai rar, există și cazuri cînd curba monovariantă de echilibru a transformării solid⇌solid are pantă negativă, datorită faptului că mărimile ΔV_{trans} și ΔS_{trans} au semne contrare. Așa este cazul transformării polimorfe andaluzit⇌sillimanit (cu $\Delta V_{trans} = -0{,}63$ cm³ și $\Delta S_{trans} = +0{,}69$ u.e) a cărei curbă monovariantă de echilibru este de asemenea trasată în figura 38.

3. Reacțiile de hidratare-deshidratare

3.1. *Considerații generale*

În procesele naturale, mai ales în procesele metamorfice și diagenetice, există numeroase reacții care se desfășoară după următoarea schemă:

$$A_{solid} \rightleftharpoons B_{solid} + H_2O.$$

Ca exemplu, pot servi reacțiile:

a) muscovit + cuarț ⇌ feldspat potasic + sillimanit + H_2O;

b) gips ⇌ anhidrit + H_2O.

Termenii din partea dreaptă ai reacțiilor de acest tip au o entropie mai mare decît termenii din partea stîngă, datorită apei — care apare aici ca fază independentă, deseori în stare gazoasă. De aceea, reacțiile de deshidratare (care se desfășoară de la stînga la dreapta) sînt însoțite de o creștere de entropie (adică $\Delta S_{trans} > 0$). Tot datorită acestui fapt, se poate prevedea că, în condiții izobare, creșterea temperaturii deplasează reacția de la stînga la dreapta.

O atenție deosebită, la astfel de reacții, trebuie acordată variației de volum. Din regula generală rezultă că:

$$\Delta V_{trans} = [V_{B(solid)} + V_{H_2O}] - V_{A(solid)}$$

sau:

$$\Delta V_{trans} = [V_{B(solid)} - V_{A(solid)}] + V_{H_2O} = \Delta V_{(solid)} + V_{H_2O}$$

Cu foarte mici excepții, ΔV_{solid} este negativ și deci: semnul volumului de transformare depinde de faptul dacă

$$V_{solid} \gtrless V_{H_2O}.$$

În domeniul subcritic, la presiuni mici, apa se găsește în stare gazoasă și posedă un volum de ordinul miilor de cm^3/mol, pe cînd ΔV_{solid} este cel mult de ordinul zecilor de cm^3/mol. De aceea, pentru domeniul presiunilor mici și foarte mici, se poate aproxima că:

$$\Delta V_{trans} = nV_{H_2O\,gazos} = nRT/P \gg 0,$$

unde n = numărul de moli de H_2O eliberați de reacție. Relația aceasta rămîne valabilă și pentru temperaturile supracritice, la presiuni mici.

Faptul că la presiuni mici reacțiile de hidratare-deshidratare sînt însoțite de o variație extrem de mare de volum, face ca aceste transformări, în domeniul presiunilor mici, să fie mult mai sensibile la variațiile presiunii, decît la variațiile de temperatură. În acord cu principiul moderației, este de așteptat ca scăderea izotermă a presiunii să favorizeze reacția de deshidratare, chiar și la temperaturile obișnuite ale camerei. Aplicînd formula:

$$P_e = 10^{-\Delta G^\circ/2{,}3\,nRT},$$

putem calcula presiunea de echilibru a oricărei reacții de deshidratare, dacă se cunosc valorile ΔG, adică variația energiei libere în decursul deshidratării. În felul acesta, constatăm că la temperatura camerei, toate mineralele hidratate (care conțin H_2O sau grupul OH^-) devin instabile, dacă presiunea vaporilor de apă scade pînă la valori de ordinul cuprinse între 10^{-1} și 10^{-10} atm. De pildă, la 25°C, caolinitul se poate descompune în silicat de aluminiu, cuarț și H_2O la presiuni ale vaporilor de apă sub $10^{-1{,}4}$ atm. Micele, hidroxizii și amfibolii se descompun de asemenea, dar la presiuni mai mici, avîndu-se în vedere că ele posedă o energie liberă de deshidratare mai mare. [Instabilitatea mineralelor și a asociațiilor de minerale hidratate la presiuni mici explică lipsa acestora pe corpurile cerești cu cîmpuri gravitaționale slabe, cum ar fi Luna, planeta Mercur, corpurile meteoritice etc. La suprafața acestor corpuri, presiunea vaporilor de apă este nulă sau aproape nulă, ceea ce face ca orice mineral hidratat să devină instabil.]

În ceea ce privește variația presiunii de echilibru a deshidratării cu temperatura, este necesar a se preciza că gradientul dP/dT este dependent de natura presiunii. Din acest punct de vedere se deosebesc trei cazuri distincte:

1) Cazul cînd $P_{H_2O} = P_{fluid} = P_{solid}$. Aceasta înseamnă că, în sistem, singura substanță fluidă este apa și că presiunea parțială a apei (P_{H_2O}) este egală cu presiunea fazei fluide (P_{fluid}) și cu presiunea pe fază solidă (P_{solid}).

2) Cazul cînd $P_{H_2O} = P_{fluid} = \text{const.}$, iar P_{solid} este variabil.

3) Cazul cînd $P_{H_2O} \neq P_{fluid}$, ceea ce se realizează cînd faza fluidă din sistem, pe lîngă H_2O, mai conține și alți componenți volatili, miscibili cu apa.

3.2. *Condiția T—P a deshidratării, cînd* $P_{H_2O} = P_{fluid} = P_{solid}$

Am precizat mai sus că în domeniul presiunilor mici, $\Delta V_{deshidr.}$ este egal cu $V_{gaz} = nRT/P$. De aceea, la presiuni mici, variația presiunii de deshidratare cu temperatura este:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_{deshidr.}}{\Delta V_{deshidr}} = \frac{\Delta S_{deshidr.}}{nRT/P}$$

Entropia de deshidratare ($\Delta S_{deshidr.}$) rareori depășește 10 cal/mol, pe cînd termenul RT/P, la presiuni mici, este de ordinul de mărime al sutelor și miilor de calorii. De aceea, în domeniul presiunilor mici, presiunea de echilibru a deshidratării se modifică foarte puțin cu temperatura. (Variația lui P_e cu temperatura este de ordinul a sutimilor sau miimilor de bari/grad.) Acesta e motivul pentru care într-o diagramă $P—T$, curba de echilibru a deshidratării, la presiuni mici, este foarte puțin înclinată, fiind aproape paralelă cu izobara (fig. 39, *b*).

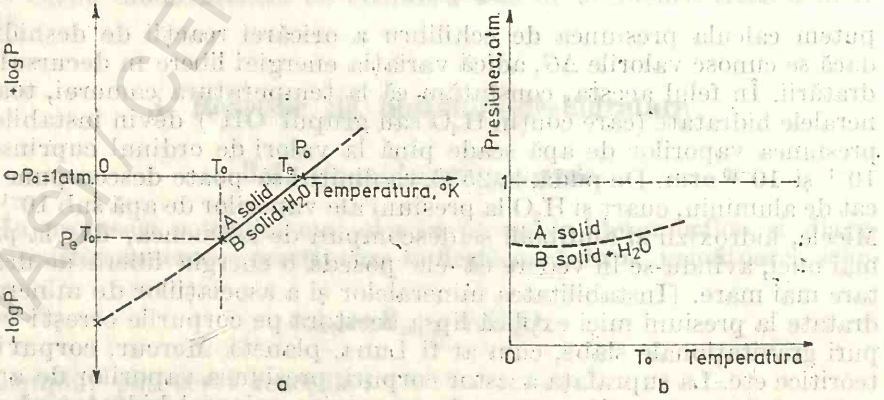


Fig. 39. — Curba monovariantă de echilibru a reacțiilor de deshidratare, în domeniul presiunilor mici (*a*, în coordonatele T— log P; *b*, în coordonatele $T—P$).

Pe măsură ce crește presiunea, volumul apei se micșorează vertiginos, ceea ce face ca viteza de creștere a presiunii de echilibru cu presiunea să capete valori din ce în ce mai mari. Panta curbei de echilibru în diagrama $P-T$ tinde astfel să devină paralelă cu linia izotermă (fig. 40, *a*). Din acest punct de vedere, curba reacțiilor de deshidratare a mineralelor se aseamănă cu curba de echilibru a procesului de vaporizare a lichidului.

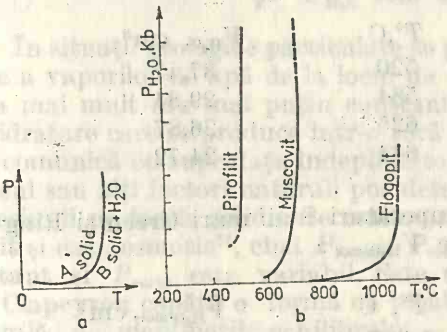


Fig. 40. — Curbele de echilibru ale reacțiilor de deschidratare: *a*, alura generală a curbei; *b*, curbele de deschidratare ale micelor, deduse experimental (după diverși autori).

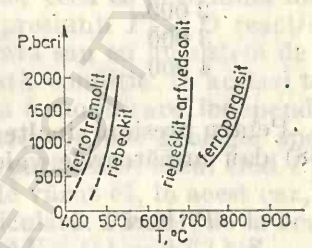


Fig. 41. — Curbele de descompunere ale amfibolilor, deduse din date experimentale (după Robert V. Charles, 1974).

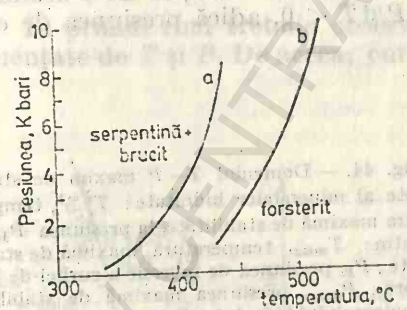


Fig. 42. — Curbele monovariante de deschidratare ale serpentinei și asociației: serpentină + brucit (după Johannes, 1968 — curba *a*; după Kitahara, Takenouchi și Kennedy, 1966 — curba *b*).

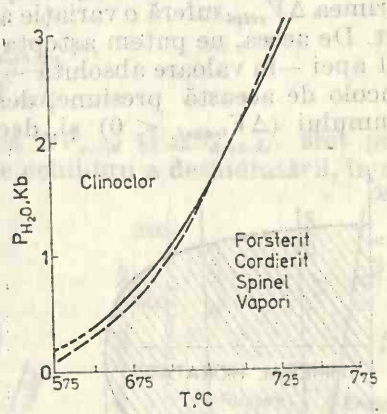


Fig. 43. — Curba de descompunere a clinoclorului (după J. Cheronsky Jr., 1978).

Pentru cele mai multe cazuri de deshidratare, curba de echilibru tinde să devină paralelă cu izoterma începînd de la presiuni de ordinul a 3—5 kbari. Acest fapt este demonstrat de numeroase date experimentale — cîteva dintre ele fiind redate în figurile 40, 41, 42, 43. Faptul în sine

demonstrează că la presiuni mari volumul apei se micșorează atît de mult, încît devine egal cu ΔV_{solid} și deci:

$$\Delta V_{deshidr.} = -\Delta V_{solid} + V_{H_2O} = 0$$

Potrivit lui Glihoidov și colab. (1976), volumul molar al apei, la presiuni mai mari de 1 kb, se micșorează după cum urmează:

P, bari	$T°$,C	V_{H_2O}, cm^3
1 000	520	37,47
2 000	584	29,84
3 000	625	26,87
4 000	644	24,72

Pentru presiuni înalte și temperaturi mai mari Green și Ringwood (1968) dau următoarele valori ale $V_{H_2O/mol}$:

P, bari	$T°$, C	$V_{H_2O/mol}$, cm^3
1	1 000	47 000
1 000	1 000	102,6
10 000	1 000	21,6

În comparație cu V_{H_2O}, care se micșorează vertiginos cu presiunea, mărimea ΔV_{solid} suferă o variație atît de mică, încît poate fi considerat constant. De aceea, ne putem aștepta ca, peste o anumită presiune, P_k, volumul apei —în valoare absolută — să devină mai mic decît volumul ΔV_{solid}. Dincolo de această presiune, deshidratarea este însoțită de o scădere a volumului ($\Delta V_{transf.} < 0$) și, deci: $dP/dT < 0$, adică presiunea de echi-

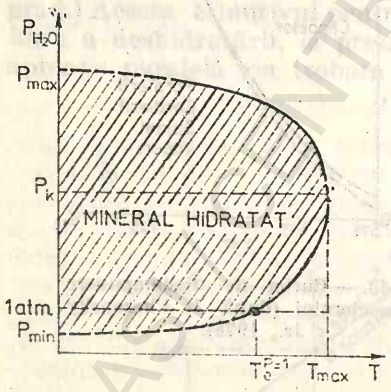


Fig. 44. — Domeniul $T-P$ maxim de stabilitate al mineralelor hidratate: $T_e^{P=1}$, temperatura maximă de stabilitate, la presiunea P_{H_2O} = 1 atm; T_{max}, temperatura maximă de stabilitate; P_k, presiunea de inversie a curbei de echilibru; P_{max}, presiunea maximă de stabilitate a mineralului hidratat; P_{min}, presiunea minimă de stabilitate.

libru scade cu temperatura. În diagrama $T-P$, începînd de la un punct K — punct critic al deshidratării — curba de echilibru capătă o înclinare negativă, deplasîndu-se spre temperaturi din ce în ce mai mici, pe măsură ce crește presiunea (fig. 44). Așa cum se observă în această figură, prin schimbarea de sens a pantei de echilibru, în diagrama $P_{H_2O} - T$, se deli-

mitează un domeniu maxim de stabilitate al mineralului hidratat, definit de trei puncte: presiunea minimă (P_{min}), punctul K și presiunea maximă (P_{max}). Punctul K este la rîndul său definit de temperatura maximă de stabilitate a mineralului hidratat (T_{max}) și presiunea, P_K, la care curba monovariantă de echilibru își schimbă sensul.

3.3. *Condiția $T - P$ a deshidratării cînd P_{solid} este variabil și P_{H_2O} este constant*

În situații geologice particulare se pot realiza condițiile unei degajări libere a vaporilor de apă de la locul de reacție, ceea ce determină menținerea mai mult sau mai puțin constantă a presiunii P_{H_2O}. O reacție de deshidratare care se produce într-o rocă fisurată sau cu un sistem de pori care comunică cu suprafața îndeplinește această condiție. În același timp, stressul sau alți factori naturali pot determina o modificare independentă a presiunii pe fazele solide. Se realizează, astfel, un caz geologic special, numit și caz „osmotic", cînd $P_{fluid} \neq P_{solid}$, în particular, cazul cînd P_{H_2O} = constant și P_{solid} este variabil. Este ușor de văzut că, în acest caz, ecuația Clapeyron capătă o formă cu totul particulară. Plecînd de la ecuația generală a menținerii echilibrului $-\mathrm{d}P\ (\Delta V_{deshidr}) = \mathrm{d}T\ (\Delta S_{deshidr})$ — avem:

$$(\mathrm{d}P_{solid}\ \Delta V_{solid} + \mathrm{d}P_{H_2O}\ V_{gaz}) = \mathrm{d}T\ \Delta S_{deshidr.}$$

Dar, pentru că $\mathrm{d}P_{H_2O} = 0$, se obține:

$$\frac{\mathrm{d}P_{solid}}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta S_{deshidr.}}{\Delta V_{solid}}.$$

În primul rînd trebuie observat că ΔV_{solid} și $\Delta S_{deshidr.}$ sînt puțin influențate de T și P. De aceea, curba de echilibru a deshidratării, în con-

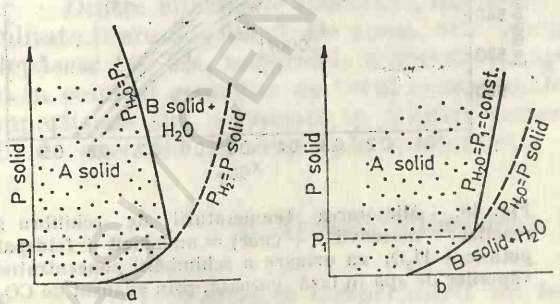


Fig. 45. — Curba reacțiilor de deshidratare, în cazul cînd P_{H_2O} = constant și P_{solid} = variabil) (*a*, cînd $\Delta V_{solid} < 0$; *b*, cînd $\Delta V_{solid} > 0$).

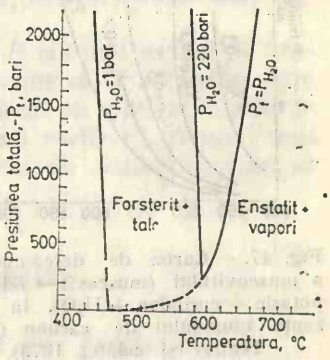


Fig. 46. — Curba reacției de deshidratare a asociației: forsterit + talc, în condițiile cînd P_{H_2O} = 1 bar; 220 bari și $P_{H_2O} = P_{total}$ (după Yoder Jr., 1955).

diţii „osmotice", este practic o dreaptă. În plus, avînd în vedere că ΔV_{solid} este adesea negativ, însemnează că, în condiţiile „osmotice", curba de echilibru a deshidratării are de regulă pantă negativă. Faptul este ilustrat în figurile 45 şi 46. Aşa cum rezultă din aceste figuri, menţinerea constantă a presiunii P_{H_2O} micşorează domeniul termobaric de stabilitate al fazei hidratate, micşorarea fiind cu atît mai puternică cu cît este mai mică presiunea constantă a vaporilor de apă.

3.4. *Deshidratarea în condiţiile cînd* $P_{H_2O} < P_{fluid}$

Dacă vaporii de apă care rezultă în urma reacţiei de deshidratare au posibilitatea să se amestece în orice proporţie cu un alt component volatil, ca de exemplu CO_2, presiunea parţială a apei este :

$$P_{H_2O} = X_{H_2O} P_{fluid} .$$

unde X_{H_2O} este concentraţia molară a apei în faza fluidă, a cărei presiune totală este P_{fluid}. În aceste condiţii, la presiune P_{fluid} = constant, temperatura de echilibru a reacţiei de deshidratare scade odată cu presiunea parţială a vaporilor de apă. Fenomenul acesta a fost verificat experimental pe mai multe reacţii. Pentru exemplificare, redăm curbele experi-

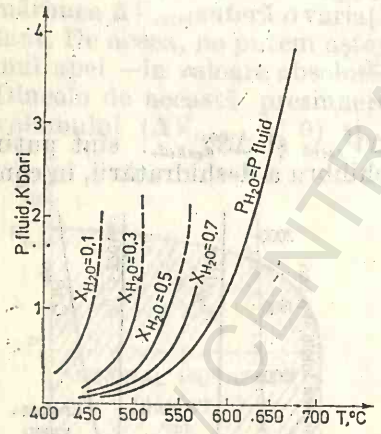


Fig. 47. — Curba de descompunere a muscovitului (muscovit → feldspat potasic + corindon + H_2O), în prezenţa bioxidului de carbon (după Ivanov şi colab., 1973).

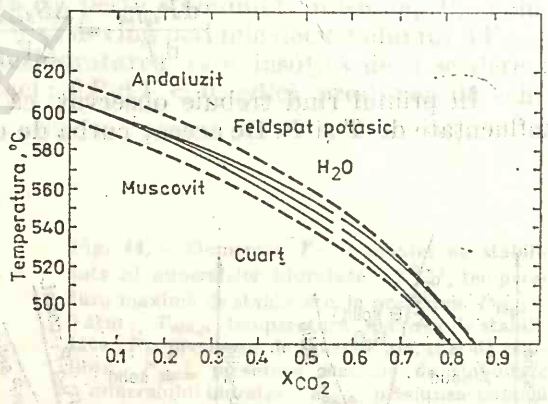


Fig. 48. — Micşorarea temperaturii de echilibru a reacţiei : muscovit + cuarţ = andaluzit + feldspat potasic + H_2O, ca urmare a schimbării concentraţiei vaporilor de apă în fază gazoasă, prin adausul de CO_2.

mentale ale descompunerii muscovitului în prezenţa CO_2 (fig. 47 şi 48). Cauza este scăderea energiei libere a apei, datorită micşorării concentraţiei sale în faza fluidă.

3.5. *Adîncimea de stabilitate a mineralelor hidratate*

În condiţiile în care gradientul geotermic vertical este constant, adîncimea de stabilitate a mineralelor hidratate este controlată în principal de doi factori :

1. Permeabilitatea faţă de H_2O a rocilor acoperitoare ;
2. Concentraţia H_2O în faza fluidă din sistemul mineral.

În cazul că faza fluidă este formată numai din apă (adică concentraţia H_2O este maximă) şi că rocile acoperitoare sînt perfect impermeabile

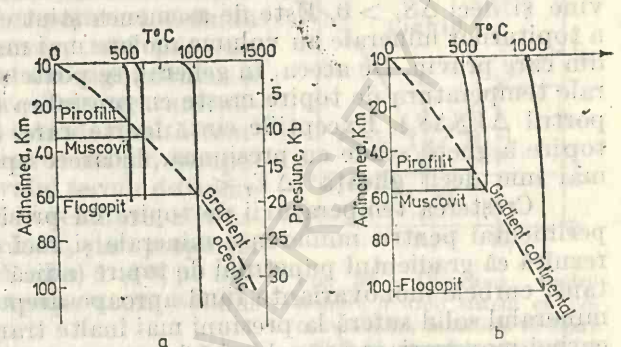


Fig. 49. — Adîncimile maxime de stabilitate ale cîtorva minerale hidratate (*a*, sub crusta oceanică ; *b*, sub scuturile continentale).

faţă de componentul H_2O, mineralul hidratat posedă cel mai larg domeniu $T - P$ de stabilitate şi implicit cea mai mare adîncime de echilibru. În aceste condiţii, sub platformele continentale, adîncimile maxime de stabilitate ale micelor sînt cuprinse între circa 75 km (la muscovit) şi 140 km (la flogopit). Sub oceane, datorită gradientului geotermic mai ridicat, adîncimile maxime de stabilitate se micşorează cu aproximativ 15—30 km (fig. 49).

În situaţiile cînd rocile acoperitoare îşi pierd permeabilitatea, sau cînd faza fluidă devine mixtă, datorită faptului că presiunea parţială a apei devine mai mică decît presiunea de sarcină, se micşorează atît domeniul $T-P$, cît şi adîncimea de stabilitate.

Dintre mineralele hidratate, domeniul $T-P$ cel mai extins de stabilitate îl are flogopitul. De aceea, este aproape sigur că la adîncimi care depăşesc 100 km, mineralele hidratate nu apar decît ca stări metastabile şi în condiţii geologice cu totul excepţionale (cînd rocile din zonele mai superficiale sînt antrenate în mişcări descendente, de afundare, cum ar fi, de exemplu, în zonele de subducţie).

4. Topirea mineralelor şi rocilor

4.1. *Variaţia temperaturii de topire cu presiunea*

Aplicînd ecuaţia lui Clapeyron la fenomenul de topire, se poate scrie :

$$\frac{dT_t}{dP} = \frac{\Delta V_t}{\Delta S_t}.$$

Aici, T_t este temperatura de topire, iar ΔV_t și ΔS_t sînt variațiile de volum și respectiv de entropie în decursul topirii, adică :

$$\Delta V_t = V_{topitură} - V_{solid};$$

$$\Delta S_t = S_{topitură} - S_{solid}.$$

Deoarece topitura este o stare cu grad de dezordine mai avansat, rezultă că ea are o entropie mai mare decît solidul cristalin din care provine și deci $\Delta S_t > 0$. Este de asemenea știut că majoritatea covîrșitoare a topiturilor minerale au volume molare mai mari decît substanțele solide din care provin. De aceea, în general, se poate spune că la sistemele minerale temperatura de topire crește cu presiunea (direct proporțional cu raportul $\Delta V_t/\Delta S_t$). Excepțiile sînt foarte rare. De pildă, temperatura de topire a gheții scade cu presiunea, deoarece apa lichidă are volum molar mai mic decît gheața ($\Delta V_t < 0$).

Creșterea temperaturii de topire cu presiunea a fost verificată experimental pentru numeroase minerale și roci. Din datele experimentale rezultă că gradientul punctului de topire (adică $\mathrm{d}T_t/\mathrm{d}P$) este practic constant, curbele monovariante fiind aproape drepte. Numai în cazurile cînd mineralul solid suferă la presiuni mai înalte transformări polimorfe, panta curbei monovariante se schimbă bruse — evident, ca urmare a schimbării diferențelor ΔV_t și ΔS_t.

4.2. *Influența stressului*

Deoarece stressul este o presiune care acționează numai asupra fazelor solide (nu și asupra topiturilor), ecuația Clapeyron capătă forma :

$$\frac{\mathrm{d}T_t}{\mathrm{d}P} = \frac{-V_{solid}}{\Delta S_t}.$$

Aceasta înseamnă că temperatura de topire scade pe măsură ce crește stressul, proporțional cu volumul molar al solidului. Din calcul rezultă că la majoritatea silicaților temperatura de topire scade cu circa 100°C la creșterea stressului cu 1 000 atm. [De acest fapt trebuie să se țină seama în condițiile speciale ale formării oglinzilor de fricțiune și milonitelor, cînd se produc topiri parțiale ale cristalelor din roci, pe planele de forfecări puternice. În aceste cazuri, topirea este, desigur, rezultatul creșterii temperaturii, ca urmare a frecării interne a rocii, însă, în prezența stressului, ea este ușurată și de scăderea temperaturii de topire a mineralelor.]

Am arătat mai înainte că, la adîncimi mari în scoarță și manta, stressul este practic inexistent. De aceea, acțiunea stressului asupra temperaturii de topire nu poate fi luată în considerație decît în zonele mai superficiale ale scoarței — și aici numai în primele stadii ale topirii agregatelor minerale ; la un grad mai avansat de topire, a unui agregat policristalin, sistemul capătă, în general, proprietăți specifice fluidelor, iar acțiunea stressului asupra fazelor solide încetează.

4.3. *Topirea agregatelor minerale polifazice*

La presiune constantă, un mineral izolat are temperatura de topire mai înaltă decît în prezența altor minerale. Cauza acestui fenomen s-a explicat în paragraful referitor la relația dintre temperatura de echilibru a fazelor și concentrația componenților. Aici insistăm doar asupra faptului că agregatele polifazice, datorită variabilității posibile a proporțiilor dintre mineralele componente, nu au o temperatură definită de topire, ci un interval termic, mai mic sau mai mare, în funcție de natura agregatului și de proporția componenților. Temperatura minimă la care începe topirea este denumită temperatură solidus (T_s), iar cea maximă, temperatura liquides, T_l. În intervalul termic de topire — între T_l și T_s — coexistă la echilibru atît fazele solide cît și faza lichidă, iar proporția dintre solid și lichid variază între 1 și 0, pe măsură ce ne deplasăm de la temperatura solidus la temperatura liquidus.

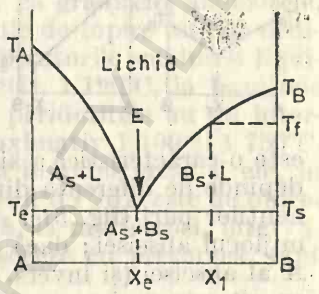


Fig. 50. — Diagrama topirii izobare a unui sistem cu doi componenți, imiscibili în stare solidă și complet miscibili în stare lichidă (explicații în text).

Intervalul termic de topire se poate urmări mai bine pe diagramele $T-X$, adică acelea care redau variația temperaturii de topire cu concentrația, la presiune constantă. Pentru scopul pe care îl urmărim aici, este suficient să ne limităm numai la sistemele biocomponente, cu cele două cazuri extreme: a) sistemul cu doi componenți minerali, imiscibili în stare solidă și b) sistemul cu doi componenți complet miscibili în stare solidă.

a) Pentru sistemul cu doi componenți, imiscibili în stare solidă, diagrama $T-X$ de topire este redată în figura 50. Pe abscisă sînt reprezentate raporturile molare (X) între componenții A și B, iar pe ordonată, temperaturile. Dreptele paralele cu ordonata diagramei se numesc izoplete, ele fiind locul geometric al tuturor temperaturilor pe care îl poate avea sistemul cu o anumită proporție a componenților A și B. Punctul E se numește punct eutectic și este definit de temperatura minimă de topire a sistemului (respectiv de temperatura solidus T_s) și de concentrația X_E. Curba care unește punctul T_B cu E reprezintă temperatura de cristalizare a componentului B, funcție de concentrația sa în topitura mixtă A, B. În mod corespunzător, curba $E-T_A$ redă temperatura de cristalizare a lui A funcție de concentrația X_A în topitură.

Să luăm un agregat cristalin format din componenții imiscibili A și B, în proporția X_1, la temperatura T_0. Prin încălzire, agregatul începe să se topească la temperatura T_E, rezultînd o topitură mixtă cu compoziția X_E. Crescînd în continuare temperatura, faza solidă B se topește treptat, iar procesul de topire se definitivează la temperatura T_f, cînd lichidul capătă compoziția X_1 a agregatului inițial. În acest caz, intervalul termic de topire, este $T_f - T_E = \Delta T_t$. Evident, dacă se schimbă compoziția primară (X_1) a agregatului, se schimbă și intervalul termic de topire, acesta din urmă fiind zero, dacă $X_1 = X_E$ și crește pe măsură ce X_1 se depărtează de X_E. [Este de asemenea evident că dacă X_1 este amplasat nu între X_E

şi B, ca în cazul analizat mai sus, ci între X_E şi A, atunci faza solidă care va coexista cu topitura parţială, în intervalul de topire, va fi componentul A, căci componentul B, fiind subordonat, se va topi integral la temperatura T_E.]

Poziţia izopletei X_E, în diagramele $T-X$, la presiune constantă, ocupă o poziţie bine definită, pentru fiecare sistem binar în parte şi, deci,

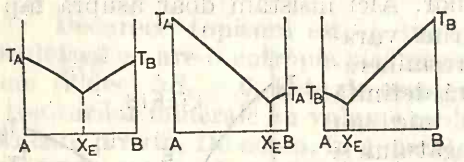


Fig. 51. — Poziţia izopletei X_E, funcţie de raportul dintre temperaturile T_A şi T_B.

este o caracteristică a sistemelor. Poziţia faţă de punctele extreme A şi B depinde de diferenţa dintre temperaturile de topire T_A şi T_B ale componenţilor puri (fig. 51). Astfel, dacă $T_A = T_B$, izopleta X_E se situează la mijlocul abscisei; dacă $T_A < T_B$ izopleta X_E se deplasează spre capătul A al abscisei (şi invers, dacă $T_A > T_B$), fiind cu atît mai aproape de A, cu cît este mai mare diferenţa dintre T_B şi T_A.

b) Pentru sistemele binare cu componenţii complet miscibili în stare solidă, diagrama de topire $T-X$ este reprezentată în figura 52. Aici, între temperaturile T_A şi T_B există două curbe, respectiv „solidus" şi liquidus", care desemnează compoziţia fazelor mixte solide şi lichide — aflate în echilibru — funcţie de temperatură. Ducînd o linie izotermă în intervalul dintre T_B şi T_A, se obţin două puncte de intersecţie : un punct la intersecţia cu curba liquidus — care redă compoziţia lichidului — şi un alt punct mixt, la intersecţia cu curba solidus, care redă compoziţia solidului aflat în echilibru cu lichidul — în condiţiile termice date. Topi-

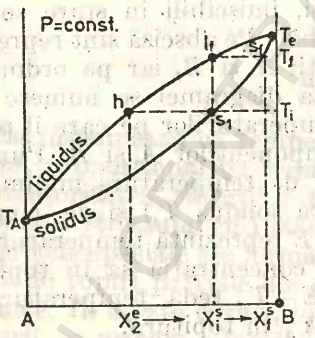


Fig. 52. — Diagrama topirii, la echilibru, a unui sistem binar, cu componenţi complet miscibili, atît în stare solidă, cît şi lichidă.

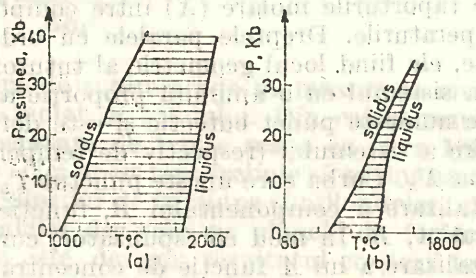


Fig. 53. — Variaţia intervalelor de topire a rocilor cu presiunea ; *a*, la peridotite (după datele experimentale ale lui Ito şi Kennedy, 1967) ; *b*, la bazalte tholeitice (după Green, 1967).

rea fazei mixte bicomponente decurge în felul următor : Fie X_i^s compoziţia solidului mixt iniţial. Prin încălzire, el începe să se topească parţial la temperatura T_i, rezultînd un lichid, L_i, cu compoziţia X_2^e, deci mai bogat în componentul A, decît solidul iniţial. Prin creşterea temperaturii,

compoziția solidului se deplasează spre X_f^s, iar a lichidului spre X_f^l, astfel că la temperatura T_f, lichidul fiind l_f(care se găsește în echilibru cu o cantitate foarte mică de solid s_f) capătă chimismul solidului inițial. La temperatura T_f se termină, deci, topirea solidului s_i. (Intervalul de topire $\Delta T_t = T_f - T_i$ este și aici funcție de compoziția solidului inițial.)

La agregatele naturale polifazice, intervalele termice de topire diferă de la un sistem la altul, însă la rocile obișnuite, ca granitele, andezitele, bazaltele etc., în condiții izobare, intervalul termic de topire este de ordinul a 150—300°C. La andezite, de exemplu, temperaturile solidus și liquidus se găsesc la aproximativ 1 070°C și respectiv 1 190°C, la bazaltele tholeitice între circa 1 050—1 400°C etc. Numai peridotitele au un interval termic mai larg de topire, oscilînd între aproximativ 1 100 și 1 750°C. Prin creșterea presiunii, temperaturile solidus și liquidus cresc și ele, în acord cu ecuația lui Clapeyron, numai că gradientul $\mathrm{d}T_s/\mathrm{d}P$ este de obicei mai mare decît gradientul $\mathrm{d}T_l/\mathrm{d}P$. În consecință, la multe roci, intervalele termice de topire ($T_l - T_s$) tind să se micșoreze cu presiunea, fapt dovedit experimental (fig. 53).

4.4. *Influența apei asupra temperaturii de topire a rocilor și mineralelor*

Dacă în condițiile de echilibru dintre topitură și starea cristalină se adaugă apă sau alt component volatil, apare o situație cu totul specială: apa se dizolvă parțial în topitură, dar nu și în solidul cristalin coexistent. Proporția de apă dizolvată în topitură crește cu presiunea, pînă la o limită, dependentă, în general, de natura chimică a topiturii și de temperatură. Dizolvarea parțială a apei exclusiv în topitură atrage după sine două consecințe:

a) Micșorarea energiei libere a topiturii și deci lărgirea domeniului de cristalizare a acesteia. În mod corespunzător se restrînge domeniul termic de stabilitate al fazei solide;

b) Topitura care conține apă în stare dizolvată are un volum mai mic decît volumul însumat al vaporilor de apă și al fazei solide. Deci, prin topirea solidului, în prezența apei, volumului sistemului scade:

$$\Delta V_t = V_{\text{topitură umedă}} - (V_{solid} + V_{H_2O}) < 0.$$

Presupunînd acum că în sistemul solid+topitură+H_2O presiunea vaporilor de apă (P_{H_2O}) este egală cu presiunea totală (P_{total}), ecuația Clapeyron devine:

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}P_{H_2O}} = \frac{\Delta V_t}{\Delta S_t} < 0.$$

Evident, valoarea negativă a gradientului $\mathrm{d}T/\mathrm{d}P_{H_2O}$ se datorește semnului negativ al diferenței ΔV_t.

Concluzia este că temperatura de topire a mineralelor și rocilor, în prezența apei, scade cu creșterea presiunii P_{H_2O}, cu atît mai repede cu cît este mai mare [ΔV_t] (fig. 54 și 55). La presiuni mici [ΔV_t] este foarte

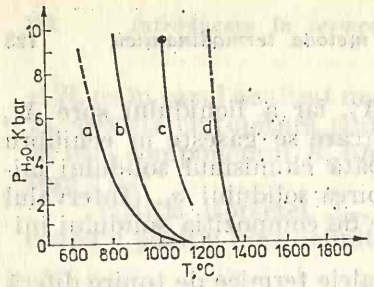


Fig. 54. — Curbele de topire ale citorva minerale în prezența apei (*a*, albit ; *b*, ortoză ; *c*, cuarț ; *d*, diopsid, (după Yoder, 1955, cu completări de Sobolev și colab., 1977).

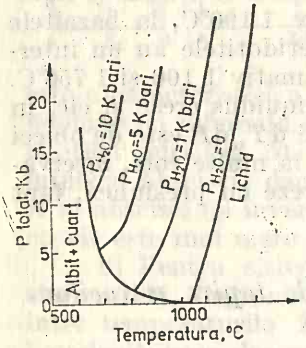


Fig. 55. — Topirea asociației albit + cuarț, în prezența apei, la diferite presiuni P_{H_2O} (respectiv : $P_{H_2O} = P_{total}$ și $P_{H_2O} < P_{total}$ — din Wyllie, 1971, p. 179).

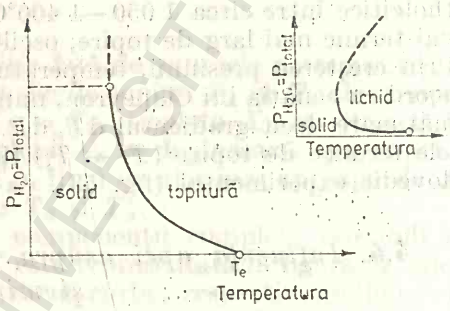


Fig. 56. — Alura generală a curbei de topire a mineralelor și rocilor în prezența apei, pe un interval foarte mare al presiunii P_{H_2O} (respectiv între $P_{H_2O} = 0$ și $P_{H_2O} > 50$ kbari).

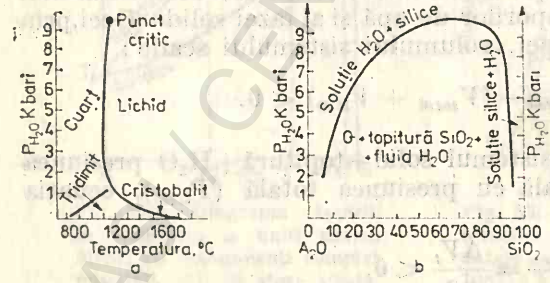


Fig. 57. — Topirea SiO_2 în prezența apei (după Kennedy și colab., 1962, după Sobolev și colab., 1977) : *a*, curba de topire în coordonatele $T - P_{H_2O}$; *b*, secțiunea $P_{H_2O} - X$, la izoterma de aprox. 1100°C.

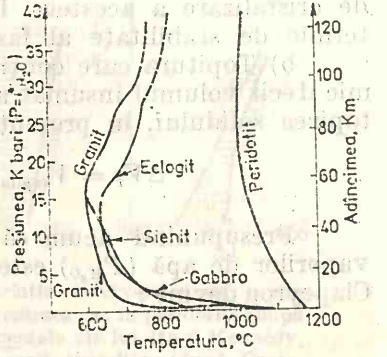


Fig. 58. — Curbele solidus (de începere a topirii) ale citorva roci, în prezența apei (din diferite date experimentale, centralizate de Wyllie, 1971).

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

mare, căci vaporii de apă sînt foarte rarefiați, dar pe măsură ce crește presiunea, datorită comprimării rapide a vaporilor de apă [ΔV_t] se micșorează treptat, schimbîndu-și chiar semnul. Deci, la presiuni mici, temperatura de topire se micșorează foarte repede cu presiunea (gradientul dT/dP_{H_2O} este foarte mare), dar ritmul de variație se micșorează gradat pe măsură ce crește presiunea, devenind zero, după care temperatura de topire începe să crească (gradientul dT/dP_{H_2O} își schimbă sensul). Schematic, acest fenomen este arătat în figura 56 și concretizat prin datele experimentale reprezentate în figura 58.

În unele cazuri, vaporii supracritici ai apei dizolvă substanța solidă într-o proporție direct proporțională cu presiunea P_{H_2O}. Se poate ajunge, în felul acesta, ca, la o anumită presiune (P_c), fluidul apos supracritic să aibă aceeași compoziție cu topitura umedă. Presiunea critică a sistemului: solid + topitură + H_2O definește condiția la care dispare diferența fizică dintre topitura umedă și soluția apoasă. La presiuni $P > P_c$, curba de topire își pierde semnificația, căci sistemul devine omogen, alcătuit dintr-o singură fază umedă mixtă (fază supracritică), așa cum rezultă din figura 57 *a* și *b*.

În natură se pot realiza condițiile particulare cînd presiunea totală, care acționează asupra fazei solide și a topiturii, nu este egală cu presiunea apei, P_{H_2O}. Din diverse cauze, se poate întîmpla ca, deși presiunea totală crește, presiunea P_{H_2O} să rămînă constantă. În aceste cazuri particulare, temperatura de topire, la P_{H_2O} = constant, crește cu presiunea totală, numai că temperatura inițială de topire depinde de valoarea P_{H_2O}. Acest fapt a fost demonstrat experimental la topirea asociației albit + cuarț, cum se poate vedea în figura 55.

4.5. *Condiția geologică de topire a rocilor*

Pentru ca o rocă să sufere procesul natural de topire parțială este necesar ca ea să fie adusă în condițiile unei temperaturi mai mari decît temperatura solidus a rocii. La suprafața scoarței, cu excepția cazurilor cînd au loc erupțiile unei lave deja formate sau al frecării pe zonele înguste de fracturi, nu se realizează temperaturile solidus, nici măcar pentru rocile granitice, cu punctele de topire cele mai coborîte. În schimb, în profunzime, datorită gradientului geotermic vertical, rocile pot căpăta uneori temperaturile necesare topirii parțiale. Redăm mai jos două cazuri posibile:

1. Rocile „uscate" (fără apă), în mod normal nu ating temperaturile de topire la nici o adîncime, căci treapta geotermică nu intersectează curba solidus. Condițiile cu totul excepționale, cînd astfel de roci se pot totuși topi, sînt redate în diagrama T—P din figura 59. În această figură, spațiul punctat reprezintă domeniul „topiturii potențiale". În mod normal, rocile aflate în domeniul $T—P$ indicat de acest spațiu sînt solide, dar pot să se topească, dacă suferă o puternică micșorare izotermă a presiunii. Rocile „uscate", afundate lent în manta — prin procese de subducție — pot intra în domeniul topiturilor potențiale, dacă gradientul geotermic corespunde curbei *B*. După părerea lui Green și Ringwood (1968), scăderea mai mult sau mai puțin izotermă a presiunii ar putea fi realizată prin miș-

carea ascensională diapirică a rocilor din profunzime spre suprafaţă — proces invocat de acești autori pentru a explica formarea magmelor bazaltice pe seama pirolitelor (fig. 60).

2. Rocile „umede" (care conţin apă liberă sau de reţea), în principiu, pot să atingă condiţia de topire, prin simpla afundare, datorită scăderii

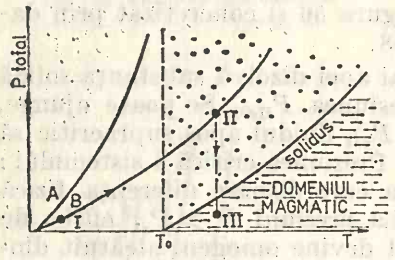


Fig. 59. — Una din căile posibile de topire a rocilor crustale în lipsa apei: roca iniţială din stadiul I, prin afundare lentă, se încălzeşte conform gradientului *B*, pînă la starea II, care corespunde stării de topitură potenţială. Apoi, urmează o scădere izotermă a presiunii, pînă la starea III, cînd roca se topeşte parţial. Curbele *A* şi *B* redau doi gradienţi geotermici posibili; spaţiul punctat redă domeniul topiturilor potenţiale).

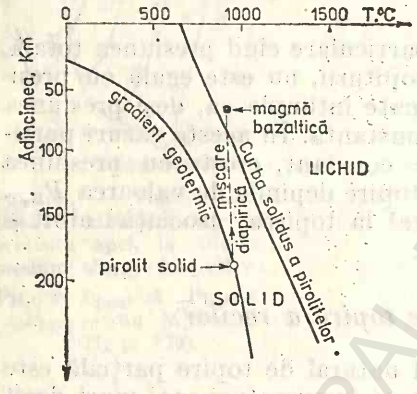


Fig. 60. — Condiţia de topire parţială a pirolitelor, în ipoteza lui Green (1967).

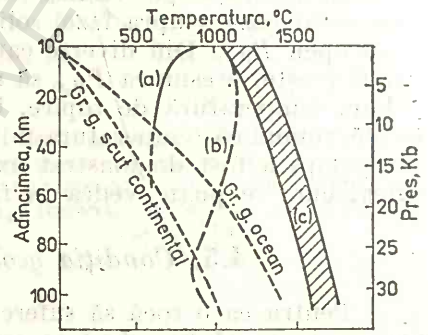


Fig. 61. — Adîncimea de topire a citorva roci „umede" (după Wyllie, 1971): *a*, granite, în prezenţa apei; *b*, bazalte, în prezenţa apei; *c*, bazalte fără apă.

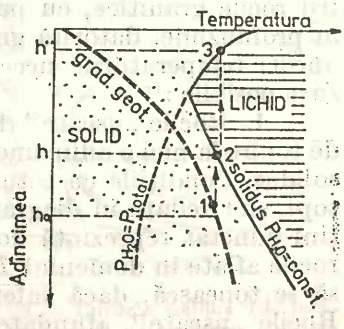


Fig. 62. — Una din căile posibile de topire a unei roci „umede", la P_{H_2O} = const., ca urmare a ascensiunii diapirice a rocii (în condiţia 1, corespunzătoare adîncimii h_0, roca este solidă; prin mişcarea diapirică ajunge în 2, unde se topeşte parţial şi revine la starea solidă în punctul 3, respectiv la adîncimea *h*.

temperaturii de lichefiere cu presiunea. Toate rocile acide, neutre şi bazice, care conţin apă, se încadrează în acest grup, iar adîncimile de topire ale acestor roci sînt reprezentate în diagrama din figura 61. În principiu, dacă $P_{H_2O} = P_{total}$, diapirismul rocilor umede nu favorizează formarea magme-

lor, ci, dimpotrivă, depărtează rocile de temperaturile lor de topire. Numai în condițiile cu totul excepționale, cînd presiunea P_{H_2O} rămîne constantă, diapirismul poate favoriza topirea rocilor umede, așa cum este schematizat în figura 62.

5. Efectul caloric al transformărilor minerale

Transformările de fază ale mineralelor, precum și reacțiile chimice dintre ele, care se produc spontan în natură, de regulă sînt însoțite de absorbție sau degajare de căldură. Cantitatea de căldură absorbită sau cedată de sistemul mineral în decursul acestor procese constituie căldura de transformare. În condițiile izoterme și izobare ea este egală cu entalpia de transformare, luată cu semn invers:

$$Q = -\Delta H = -(H_B - H_A).$$

Creșterea entalpiei în decursul transformării ($\Delta H > 0$) presupune un efect caloric negativ și caracterizează transformările endoterme. Invers, un $\Delta H < 0$ presupune un efect caloric pozitiv, caracterizînd transformările exoterme.

Căldura de transformare este un element esențial în înțelegerea completă a proceselor petrogenetice. În primul rînd, căldura de transformare poate genera dezechilibre termice și implicit fluxuri calorice. În al doilea rînd, trebuie avut în vedere că prin efectele lor calorice, transformările minerale se pot influența sau condiționa reciproc. O transformare endotermă conduce la o răcire a sistemului și este evident că ea nu se poate desfășura decît la temperaturi superioare temperaturii de echilbiru. Ea presupune, în ultimă instanță, o sursă calorică exterioară sistemului și în acest caz transformarea endotermă apare ca un proces indus, respectiv ca un fenomen declanșat și întreținut de o sursă calorică exterioară. Privită din acest punct de vedere, transformarea endotermă este un proces pasiv.

În opoziție, transformarea exotermă nu are nevoie de o sursă calorieă exterioară, decît cel mult pentru declanșare, iar desfășurarea ei conduce la o creștere a temperaturii. De aceea, în principiu, o transformare minerală exotermă poate să declanșeze și să întrețină o transformare endotermă. Însă, pentru ca un astfel de proces cuplat să poată avea loc, trebuie satisfăcute neapărat următoarele două condiții: 1) Temperatura de echilibru a transformării endoterme, $T_{e(endot)}$, să fie mai mică decît temperatura de echilibru a transformării exoterme, $T_{e(exot)}$; 2) Căldura procesului exoterm, Q_{exot}, să fie mai mare sau cel puțin egală cu căldura procesului endoterm, Q_{endot}. Pe scurt, cele două condiții vor fi scrise astfel:

$$T_{e(exot)} > T_{e(endot)}$$

și

$$Q_{exot} \geq Q_{endot}.$$

În general, determinarea entalpiei de transformare se poate face atît pe cale experimentală, cît şi prin calcul. Există mai multe căi teoretice de calculare a valorilor ΔH, cea mai simplă fiind aceea care se bazează pe entalpiile de formare (H_f) ale mineralelor implicate, conform regulei lui Hess : entalpia ΔH a unei reacţii (transformări în sens larg) este egală cu diferenţa dintre entalpiile de formare ale substanţelor din partea dreaptă a reacţiei şi entaliile de formare ale substanţelor din partea stîngă. De pildă, în cazul reacţiei minerale :

$$\underset{\text{forsterit}}{Mg_2SiO_4} + \underset{\text{cuarţ}}{SiO_2} = \underset{\text{clinoenstatit}}{2MgSiO_3}$$

entalpia de transformare este :

$$\Delta H = 2\,H_{f(\text{enst})} - [H_{f(\text{forst})} + H_{f(\text{cuarţ})}].$$

Presupunînd că reacţia se desfăşoară în condiţiile standard, entalpia de reacţie va fi :

$$\Delta H = 2(-370)\,\text{kcal} - (-520{,}4)\text{kcal} + (-217{,}6)\ \text{kcal} = -2\text{kcal/mol}.$$

Entalpia de transformare a unei reacţii oarecare sau a unei schimbări de fază este dependentă de condiţiile T, P în care are loc transformarea. Acest fapt este demn de subliniat pe motivul că, dacă în unele condiţii o transformare minerală este endotermă, în alte condiţii ea poate fi exotermă sau nulă.

La presiune constantă, variaţia cu teneratură a căldurii de transformare este :

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial H_B}{\partial T}\Big)_P - \left(\frac{\partial H_A}{\partial T}\right)_P = C_{p_B} - C_{p_A} = \Delta C_p,$$

unde C_{p_B} şi C_{p_A} sînt capacităţile calorice izobare ale stărilor finale şi iniţiale. Rezultă, deci, că variaţia cu temperatura a căldurii de transformare este direct proporţională cu diferenţa ΔC_p a capacităţii calorice. [De reţinut, însă, că peste temperaturile Debye ale fazelor minerale, capacităţile calorice sînt practic mărimi aditive şi, deci, în aceste condiţii termice :

$$C_{p_B} = C_{p_A} \quad \text{sau} \quad \Delta C_p = 0,$$

ceea ce înseamnează că, la temperaturi $T > \theta$, căldura de transformare nu se schimbă cu temperatura. Ea se poate schimba cu temperatura doar în intervale termice situate sub temperaturile Debye ale fazelor minerale şi care, în general, sînt sub 300°C. Pentru aceste intervale termice, efectul caloric al unei transformări, la o temperatură oarecare, $T < \theta$ este :

$$\Delta H_{(T)} = H_{(T_0)} + \int_{T_0}^{T} \Delta C_p \mathrm{d}T = H_{(T_0)} + \Delta \bar{C}_p\,(T - T_0),$$

în care $\Delta\bar{C}_p$ este diferența medie a capacităților calorice pe intervalul termic dintre T_0 și T.]

Variația cu presiunea a căldurii de transformare, la temperatură constantă, este :

$$\left(\frac{\Delta\partial H}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial H_B}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial H_A}{\partial P}\right)_T = V_B(1 - \alpha_B T) - V_A(1 - \alpha_A T).$$

Dacă pentru o anumită transformare se cunoaște diagrama $T - P$ de echilibru, determinarea efectului caloric, la orice condiție de temperatură și presiune, se deduce din ecuația :

$$Q = -\Delta H = -(\Delta G + T\Delta S),$$

La condiția de echilibru a transformării (situată pe curba de echilibru, unde $\Delta G = 0$), avem :

$$\Delta H_{(T_e)} = T_e\, \Delta S_{(T_e)}$$

și de aceea semnul lui ΔH este indicat de semnul entropiei de transformare. Astfel, procesul este endoterm, dacă el se desfășoară în sensul creșterii entropiei, și exoterm, dacă are loc în sensul micșorării entropiei.

Așa cum se va arăta mai jos, la condiția de echilibru, viteza transformării este nulă, procesul avînd loc, de fapt, abia ce sistemul se depărtează de la această condiție. De aceea, o importanță practică efectivă o are efectul caloric nu la condiția de echilibru, ci în condiții mai îndepărtate. Pentru determinarea efectului caloric, în aceste condiții se poate raționa astfel :

Fie $\Delta H_{(T, P)}$ efectul caloric al unei transformări minerale ireversibile în condițiile T, P, diferite de condițiile de echilibru, T_e și P_e. În acest caz :

$$\Delta H_{(T, P)} = \Delta G_{(T, P)} + T\Delta S_{(T, P)}.$$

Deoarece :

$$\Delta G_{(T, P)} = -\int_{T_e}^{T} \Delta S\, dT + \int_{P_e}^{P} \Delta V\, dT,$$

deducem :

$$\Delta H_{(T, P)} = -\int_{T_e}^{T} \Delta S\, dT + \int_{P_e}^{P} \Delta V dP + T\,\Delta\, S_{(T, P)}.$$

Teoretic, ne putem depărta de condiția de echilibru în două moduri : 1) Păstrînd presiunea constantă și modificînd temperatura ; în acest caz, pe diagrama $P-T$, schimbarea condiției însemnează o deplasare pe izobară de o parte și de alta a temperaturii de echilibru ; 2) Menținînd constantă temperatura și schimbînd presiunea — ceea ce pe diagrama $T-P$

însemnează o deplasare pe izotermă de o parte și de alta a presiunii de echilibru.

La presiune constantă, efectul caloric al oricărei transformări ireversibile, la temperatura $T \neq T_e$ este :

$$\Delta H_{(T)} = T\Delta S_{(T)} - \int_{T_e}^{T} \Delta S \, dT.$$

Considerînd că ΔS este constant în intervalul dintre T și T_e, prin integrare obținem :

$$\Delta H_{(T)} = T\Delta S - T\,\Delta S + T_e\Delta S = T_e\,\Delta S.$$

Rezultă că dacă entropia de reacție nu este influențată prea mult de temperatură — ceea ce corespunde multor transformări minerale — putem aproxima că la presiune constantă, efectul caloric al transformării este constant și egal cu $T_e\Delta S$. De aceea, în diagramele $T-P$, liniile izobare sînt în același timp și „linii izocalore", în sensul că la oricare temperatură de pe linia izobară, reacția va avea același efect caloric.

La temperatură constantă, depărtarea de condiția de echilibru se face, așa cum s-a spus, prin depărtarea de presiune P_e. La o presiune oarecare $P \neq P_e$, efectul caloric al transformării ireversibile este :

$$\Delta H_{(P)} = T\,\Delta S_p + \int_{P_e}^{P} \Delta V \, dP.$$

Neglijînd variația lui ΔS cu presiunea, putem aproxima :

$$T\Delta S_{(P)} = T\Delta S_{(P_e)} = \text{const.}$$

De asemenea, neglijînd variația lui ΔV cu presiunea obținem :

$$\Delta H_{(P)} = T\Delta S + \Delta V(P - P_e).$$

De aici rezultă că, la temperatură constantă, efectul caloric al transformării ireversibile se modifică pe măsura abaterii de la presiunea de echilibru, în felul următor :

1. Dacă procesul are loc în sensul micșorării entropiei și al volumului, efectul caloric este exoterm și crește cu diferența $P-P_e$;

2. Dacă procesul se desfășoară în sensul creșterii entropiei și volumului, efectul caloric este endoterm în apropierea presiunii de echilibru, apoi scade pe măsură ce ne depărtăm de P_e, ajunge la zero și apoi devine exoterm, cu valoare crescătoare în sensul depărtării de P_e. Presiunea la care efectul caloric este zero —pe care o vom nota cu simbolul $P_{(\Delta H=0)}$— se poate calcula pe baza ecuației :

$$P_{(\Delta H=0)} = P_e - T_e\frac{\Delta S}{\Delta V} \cdot 41{,}3,$$

unde cifra 41,3 este coeficientul de transformare, pentru cazul cînd presiunea se calculează în atmosfere, iar ΔV în cm^3.

Raportul $\Delta S/\Delta V$, conform ecuației Clapeyron, dă panta curbei de echilibru în diagrama $T-P$ și, de aceea, mai putem scrie:

$$P_{(\Delta H=0)} = P_e - T_e\left(\frac{dP}{dT}\right)\cdot 41{,}3.$$

Conchidem, deci, că:

a) Dacă panta este zero (adică presiunea de echilibru nu este influențată de temperatură), presiunea $P_{(\Delta H=0)} = P_e$. În acest caz, entropia de transformare este zero, ceea ce face ca efectul caloric la presiunea oarecare P să fie:

$$Q = -\Delta H_{(T,P)} = -[T\Delta S + (P - P_e)\,\Delta V] = (P-P_e)\Delta V,$$

adică la orice temperatură, efectul caloric este pozitiv, indiferent de sensul transformării, și crește progresiv, pe măsură ce ne depărtăm de presiunea de echilibru.

b) Dacă panta curbei de echilibru este înclinată în sens crescător, presiunea $P_{(\Delta H=0)}$ se află sub presiunea P_e, teoretic fiind egală cu presiunea de echilibru la temperatura 0°K.

c) Dacă panta curbei de echilibru este înclinată în sens descrescător presiunea $P_{(\Delta H=0)}$ este mai mare decît presiunea de echilibru P_e, fiind de asemenea egală, teoretic, cu presiunea de echilibru a transformării la 0°K.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VII

ELEMENTE DE CINETICĂ A TRANSFORMĂRILOR DE FAZĂ ÎN SISTEMELE MINERALE

1. Considerații generale

În capitolul V s-a precizat că într-un sistem mineral stabil din punct de vedere termodinamic, există un anumit număr de faze, dependent de numărul componenților și de condițiile externe. Într-un astfel de sistem, suma energiilor libere ale tuturor fazelor reprezintă un minim pentru condițiile date:

$$n_1G_1 + n_2G_2 + \ldots + n_fG_f = \text{minim},$$

unde n_1, n_2 ... n_f sînt numărul de moli ai fazelor $1,2 \ldots\ldots f$.

Să presupunem că în anumite condiții, pe care le notăm cu I, fazele sistemului stabil sînt A_1, $A_2 \ldots A_f$, pe cînd în alte condiții, II, fazele stabile ale aceluiași sistem sînt B_1, $B_2 \ldots B_f$.

Între cele două condiții trebuie să existe acea condiție specială, de echilibru, unde fazele A și B au aceeași energie liberă, adică sînt la fel de stabile.

Să ne imaginăm, apoi, că are loc o schimbare a condițiilor, în așa fel încît să se treacă treptat de la condițiile I la condițiile II. Imediat ce se depășesc condițiile de echilibru, fazele A intră în condițiile de stabilitate ale lui B, gradul de instabilitate a fazelor A fiind cu atît mai mare cu cît ne depărtăm mai mult de condiția de echilibru. Supraviețuirea fazelor A în condițiile de stabilitate ale fazelor B este strîns legată de doi factori:

1. viteza schimbării condițiilor, factor care nu depinde de sistem, ci numai de proprietățile mediului exterior;

2. Viteza de adaptare a sistemului mineral, care reflectă susceptibilitatea fazelor la transformările impuse de mediu. Acest factor derivă din proprietățile însești ale sistemului transformat și din natura interacțiunilor dintre sistem și mediul extern.

În sistemele cu viteze mari de adaptare, situate în condiții variabile de mediu, nu se găsesc, practic, faze instabile. În orice moment, sistemul își realizează fazele care să-i asigure energia liberă minimă pentru condițiile date. Însă, în sistemele cu viteze mici de adaptare, fazele pot atinge grade de instabilitate foarte mari și, datorită inerției la transformare, pot supraviețui un timp îndelungat. Aceste faze, cu viteze mici de adaptare, reprezintă așa-numitele faze metastabile. Deseori, în rocile scoarței terestre,

apar în aceeași asociație faze stabile și metastabile, demonstrînd că viteza de adaptare a multor sisteme minerale este mai mică decît viteza de schimbare a condițiilor externe.

Prezența acestor faze metastabile este de o deosebită valoare cognitivă; numai prin intermediul lor sîntem în măsură să abordăm sistemele minerale sub aspect istoric și evolutiv. Dacă fazele stabile dau informații despre condiția prezentă, fazele metastabile ne evidențiază condițiile trecute, jucînd astfel rolul de repere ale drumului parcurs de sistemul mineral în evoluția sa.

Schimbarea fazelor în sistemele minerale, ca urmare a modificării condițiilor, se realizează fie prin simple tranziții de fază, fie prin reacții chimice între faze. Indiferent de mecanism, acest proces presupune o mișcare a componenților care alcătuiesc sistemele, la nivel ionic, atomic sau molecular. În primul rînd, este necesară o rupere a legăturilor dintre particulele care alcătuiesc vechea fază, o mișcare liberă și apoi o ciocnire și o recombinare a acestora în structura impusă de noua fază. La început, noua fază apare sub formă de germeni (nuclei), ei înșiși fiind consecința ciocnirilor întîmplătoare dintre particule și, de aceea, germinarea neofazelor este controlată de legi probabilistice. Apoi, creșterea în continuare a germenilor depinde extrem de mult de viteza de difuzie (mișcare independentă) a particulelor prin sistemul transformant. De asemenea, nu trebuie trecut cu vederea că, de cele mai multe ori, transformările de fază sînt însoțite de efecte calorice, care implică un transfer de căldură de la germen spre mediu, în cazul efectelor exoterme, sau invers, în cazul efectelor endoterme. Cu alte cuvinte, înlocuirea fazelor instabile cu faze noi, stabile, se desfășoară cu concursul mai multor procese elementare. Fiecare din aceste procese elementare are o viteză proprie de desfășurare, independentă una de alta, care, efectiv, influențează viteza procesului de ansamblu (a transformării de fază). De reținut, însă, că viteza procesului general nu este egal cu suma vitezelor proceselor elementare, ci cu viteza procesului celui mai lent. De pildă, dacă germinarea și transferul de căldură sînt rapide, însă difuzia este lentă, viteza transformării de fază este egală cu viteza difuziei.

2. Viteza de difuzie

Difuzia este acel proces spontan care tinde să mențină constante potențialele chimice ale unuia și aceluiași component, în interiorul unei faze omogene. Dacă potențialele nu sînt constante, particulele tind să se miște dinspre punctele cu potențiale mari spre punctele cu potențiale mici. Forța , F_i, de mișcare a unei particule i, pe o direcție oarecare, x, este :

$$F_i = -\frac{1}{N}\frac{\partial \mu_i}{\partial x},$$

unde N este numărul lui Avogadro ($6{,}02 \cdot 10^{23}$), iar $\partial \mu_i / \partial x$ este variația potențialului chimic al componentului i pe direcția x (sau gradientul de

potențial). Viteza de deplasare v_i, a particulei este direct proporțională cu forța de deplasare:

$$v_i = B_i F_i = -\frac{B_i}{N} \cdot \frac{\partial \mu_i}{\partial x},$$

în care B_i este coeficientul de mobilitate al particulei, fiind funcție de rezistența de frecare a particulei în fază (B_i este viteza corespunzătoare unității de forță).

Cantitatea de substanță care difuzează în unitatea de timp, prin unitatea de suprafață perpendiculară pe direcția x, este:

$$m_i = c_i v_i = -\frac{c_i B_i}{N} \frac{\partial \mu_i}{\partial x},$$

unde c_i este numărul de moli ai componentului i în unitatea de volum. La soluțiile ideale, $\partial \mu_i = RT \, \mathrm{d} \ln c_i = RT \, \mathrm{d}c_i/c_i$ și deci:

$$m_i = \frac{-RT B_i}{N} \frac{\partial c_i}{\partial x} = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x},$$

în care D_i este coeficientul de difuzie. Această ecuație (numită ecuația lui Fick) arată că viteza difuziei particulelor în fazele omogene, în direcția x, este direct proporțională cu gradientul de concentrație al componentului. (La soluțiile neideale, viteza difuziei este direct proporțională cu gradienții activităților.)

Experimental s-a demonstrat că valoarea lui D_i scade pe măsură ce crește viscozitatea fazei, ceea ce intră în acord cu considerațiile teoretice. De aceea, natura fizico-chimică a fazei, precum și condiția ei de existență influențează considerabil coeficienții de difuzie.

Pur teoretic, în roci, se pot admite următoarele mecanisme prin care se poate desfășura procesul de difuzie: 1) difuzia prin interiorul rețelelor cristaline — difuzie intracristalină: 2) difuzia la suprafața cristalelor, prin pelicula intergranulară; 3) difuzia ionică, în soluțiile apoase din porii rocilor, în spațiile capilare sau în pelicula adsorbită de H_2O la suprafața cristalelor.

Difuzia intracristalină și la suprafața cristalelor, fără participarea apei, a fost urmărită experimental de mai mulți cercetători, determinîndu-se o constantă D de ordinul $10^{-8} \rightarrow 10^{-12}$ cm²/s. Înseamnă că în decurs de 10^6 ani, în rocile solide lipsite de faze apoase, substanța ar putea difuza cel mult pînă la 10^2 cm. (Desigur, evaluarea este pur formală, căci este greu de acceptat aprioric că factorii care provoacă mișcarea particulelor — gradienții de concentrație — ar putea să se mențină constanți un timp atît de lung.) De aceea, difuzia intrareticulară nu poate fi considerată drept cale eficace a migrării soluției pe distanțe mari. În schimb, prin pelicula intergranulară, difuzia este mult mai rapidă; constanta difuziei la temperatura normală este de ordinul 10^{-5} cm²/s (adică de 10^6 ori mai mare

decît constanta difuziei intracristaline. Extrapolînd la timpul geologic se găsește că difuzia se poate realiza pe distanțe de circa 100 m→ 1 000 m, în decurs de 10^6 ani. [În rocile care conțin soluții apoase în spațiile intergranulare, viteza difuziei este încă și mai ridicată, ceea ce demonstrează că, într-adevăr, proprietățile rocilor prin care se realizează difuzia joacă un rol important.]

În același timp, viteza difuziei depinde și de proprietățile însești ale particulelor care difuzează : dimensiunea, numărul de sarcini electrice ale particulelor ionice etc. De pildă, elementele K și Na, la 500°C, au viteze diferite de difuzie în rețeaua de cuarț, datorită diferențelor între razele atomice ale celor două elemente. S-a demonstrat, de asemenea, că, în rețeaua de cuarț, ionul bivalent Mg^{2+} difuzează foarte greu, față de ionul monovalent K^+, care difuzează ușor, cu toate că acesta din urmă are o rază mai mare.

Multitudinea factorilor care influențează difuzia nu permite să se facă generalizări cu privire la vitezele de difuzie ale fiecărui component mineral în parte și cu atît mai mult nu se pot enunța reguli ferme cu privire la viteza de migrare a componenților în roci, fără date experimentale sigure.

Dovezile geologice cu privire la migrarea pe distanțe mari, pe cale difuzională, a elementelor chimice sînt numeroase. Totuși, în numeroasele cazuri, nu se poate spune aprioric dacă distanța mare parcursă de elemente este consecința unor viteze mari de difuzie, într-un timp relativ scurt, sau, dimpotrivă, se datorește unei micșorări lente, în timp îndelungat.

3. Viteza de germinare a fazelor noi

Apariția germenului nou în corpul fazelor mai vechi este consecința unor fluctuații spontane. Prin aceste fluctuații pot să se nască o mulțime de germeni, însă dintre aceștia numai cei care depășesc o anumită dimensiune critică pot să crească de la sine pe seama fazelor vechi. Restul, care n-au atins această dimensiune critică, dispar. De aceea, viteza de germinare este nemijlocit controlată de dimensiunea critică a germenilor.

Dimensiunea critică este consecința faptului că nașterea germenului presupune acțiunea a doi factori cu sensuri contrare : energia superficială, pe de o parte, și energia liberă de volum, pe de alta. Prin inițierea germenului noii faze se realizează o nouă interfață care necesită un consum de energie, egală cu energia superficială a germenului. Presupunînd că germenul are o formă sferică, energia superficială a germenului este :

$$E_s = \sigma A = 4 \pi r^2 > 0,$$

unde A = suprafața de separație dintre germen și faza veche, σ = tensiunea superficială la interfață, iar r = raza germenului. Deoarece germenul aparține unei faze stabile, formarea sa pe seama fazei instabile este însoțită și de o micșorare a energiei libere de volum, egală cu :

$$\Delta G = V \Delta G_v < 0,$$

unde ΔG_v este variația de energie liberă care revine la formarea unității de volum a noii faze, iar V este volumul germenului $\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)$.

Variația de energie liberă totală a sistemului, la formarea unui germen de rază r, va fi:

$$\Delta G_{germinare} = \sigma A + V\Delta G_v = \sigma 4\pi r^2 + \Delta G_v \frac{4}{3}\pi r^3.$$

Dacă mărimea $\Delta G_{germinare}$ este pozitivă, germenul nu este stabil, dispărînd de la sine; el devine stabil numai dacă această mărime este negativă. A se observa, totuși, că termenii σA și $V\Delta G_v$ sînt dependenți de raza germenului, primul termen crescînd în valoare absolută, proporțional cu pătratul razei, iar cel de-al doilea, cu cubul razei. Variația lui $\Delta G_{germinare}$ cu raza r va fi:

$$\frac{d\Delta G_{germinare}}{dr} = \sigma 4.2.\pi r + \frac{3}{3} 4\pi r^2 \Delta G_v.$$

La o anumită rază, r_c, derivata trece prin zero și deci cînd $r = r_c$, avem:

$$\sigma 8\pi r + 4\pi r^2 \Delta G_v = 0,$$

de unde putem deduce raza critică:

$$r_c = -2\frac{\sigma}{\Delta G_v}.$$

Se ajunge, astfel, la concluzia că factorii care determină dimensiunea critică a germenilor sînt: a) tensiunea superficială la interfața dintre faza veche și cea nouă; b) diferența dintre energiile libere ale fazelor vechi și noi, respectiv ΔG_v.

Relația dintre dimensiunea critică a germenului și tensiunea superficială este directă, raza r_c fiind cu atît mai mare cu cît este mai mare tensiunea σ, și invers. Formarea prin fluctuații spontane a germenilor cu dimensiuni mari este un fenomen cu probabilitate mică, mai ales dacă fazele minerale noi au un chimism complex (așa cum sînt de pildă micele, cloritele și amfibolii). Din acest motiv, fazele cu chimism complex germinează cu foarte mare greutate în mediile care le conferă tensiuni superficiale mari. Probabilitatea de germinare crește însă în mediile care le asigură tensiuni superficiale mici. De pildă, cloritul germinează cu mai multă ușurință în corpul biotitului (care îi asigură o tensiune superficială mică), decît în corpul cuarțului sau calcitului. Tot astfel, germinările orientate (epitaxiale) ale fazei noi pe fazele mai vechi, care asigură tensiuni superficiale mai mici, sînt mai ușor de realizat și, deci, mai frecvente decît germi-

nările întîmplătoare. Faptul acesta explică de ce mineralele de neoformație apar frecvent ca niște concreșteri orientate cu mineralele mai vechi, pe care le înlocuiesc: cloritul cu biotitul, hornblenda cu piroxenul, albitul cu feldspatul potasic etc.

Relația dintre r_c și ΔG_v sînt inverse, în sensul că raza critică a germenului scade pe măsură ce mărimea ΔG_v crește în valoare absolută. La condiția $T-P$ de echilibru dintre fazele vechi și cele noi, ΔG_v este zero, de unde concluzia că, la condiția de echilibru a fazelor, dimensiunea critică a germenului este infinit de mare. Evident, în astfel de condiții, germinarea noii faze este imposibilă și deci viteza de germinare este nulă. Dacă însă ne depărtăm de condiția $T-P$ de echilibru, diferența ΔG_v dintre fazele vechi și noi crește, după cum urmează:

1. În condițiile izoterme, ΔG_v crește cu abaterea de la presiunea de echilibru a fazelor, iar pentru o abatere oarecare $\Delta P = P_e - P$, vom avea:

$$\Delta G_v = \frac{-\Delta V(P_e - P)}{v} \quad \text{și deci: } r_c = -2\, v\sigma/\Delta V\,(P_e - P),$$

(aici ΔV este diferența de volum molar dintre fazele vechi și noi; v este volumul fazei noi, iar $P_e - P$ constituie abaterea de la presiunea de echilibru). Rezultă că dimensiunea critică, r_c, a germenului scade și, deci, probabilitatea și viteza de germinare cresc, pe măsură ce ne abatem de la presiunea de echilibru.

2. În condițiile izobare, ΔG_v crește, în valoare absolută, pe măsură ce ne depărtăm de temperatura, T_e, de echilibru a fazelor:

$$\Delta G_v = -\Delta S_v\,(T_e - T) \text{ și deci: } r_c = -2\sigma/\Delta S_v \Delta T,$$

unde ΔS_v este diferența de entropie a fazelor vechi și noi, raportată la unitatea de volum, iar $\Delta T = T_e - T$ reprezintă abaterea de la temperatura de echilibru. Înseamnă că, în condiții izobare, raza critică se micșorează, iar probabilitatea și implicit viteza de germinare cresc proporțional cu abaterea de la temperatura de echilibru a fazelor.

Abaterile de la condițiile de echilibru, reprezentate prin diferențele $P_e - P$ și $T_e - T$, redau, de fapt, gradul de instabilitate a fazelor vechi în raport cu cele noi. De aceea, concluzia finală care se desprinde este că într-un mediu cu tensiune superficială mai mult sau mai puțin constantă, probabilitatea și, deci, viteza de germinare a neofazelor cresc direct proporțional cu gradul de instabilitate al fazelor vechi (cu alte cuvinte, numărul germenilor pe unitatea de volum va fi mic în apropierea condițiilor de echilibru și mare în condiții mai îndepărtate). Este, deci, de așteptat ca neofazele care se dezvoltă în apropierea condițiilor de echilibru să fie reprezentate printr-un număr mai redus de germeni cristalini independenți, realizîndu-se astfel premisele creșterii unor cristale cu dimensiuni mari. Dimpotrivă, neofazele care se dezvoltă pe seama unor faze puternic instabile, deci foarte depărtate de condițiile de echilibru, vor fi reprezentate printr-un număr mult mai mare de germeni, conducînd la cristale cu di-

mensiuni mici. [De aceea, în lipsa altor factori perturbanți și mai ales în lipsa deformării, dimensiunile cristalelor (granulația) poate fi luată drept indiciu al vitezei de germinare și implicit al abaterii de la condiția de echilibru.]

4. Efectul cinetic al căldurii de transformare

În majoritatea cazurilor, transformările calitative ale fazelor sînt însoțite de efecte calorice. [În capitolul precedent s-a arătat că în condiții izoterm-izobare, efectul caloric este egal cu entalpia de transformare, dar cu semn invers:

$$Q = -(H_B - H_A) = -\Delta H,$$

ceea ce însemnează că o creștere a entalpiei ($\Delta H > 0$) presupune un efect caloric negativ și deci un transfer de căldură dinspre mediu spre sistem, iar o micșorare a entalpiei ($\Delta H < 0$) presupune un efect caloric pozitiv și un transfer al căldurii dinspre sistem spre mediul ambiant.]

În cazul ideal, cînd sistemul *transformant* este izolat termic de exterior, efectul caloric determină o variație a temperaturii sistemului egală cu:

$$T - T_0 = \Delta T = \frac{-\Delta H}{\bar{C}_p},$$

unde $\bar{C}p$ este capacitatea calorică medie a sistemului *transformant*, în intervalul dintre temperatura inițială T_0 și temperatura finală T.

Variațiile termice determină o abatere a sistemului de la starea dată, într-un sens care depinde de sensul transformării. La transformarea izobară a fazelor de înaltă temperatură în faze de joasă temperatură care au loc sub temperaturile de echilibru), efectele calorice sînt pozitive, iar temperatura sistemului crește. La transformările inverse, care au loc la temperaturi superioare celor de echilibru, efectul caloric este negativ, provocînd o răcire a sistemului. În ambele cazuri, sistemul, izolat prin efectele calorice, tinde să se apropie de condiția termică de echilibru, determinînd încetinirea vitezei de transformare (căci pe măsură ce se apropie de temperatura de echilibru, scade forța motrice a germinării).

În cazurile reale, între sistemul transformant și mediul înconjurător se produce un schimb de căldură, astfel că încălzirea sau răcirea sistemului este funcție de viteza transferului de căldură dinspre sistem și mediu sau invers. Un factor important care intervine în acest transfer este conductivitatea termică a sistemului și a mediului înconjurător, pentru că el controlează fluxul caloric în direcția x, perpendiculară pe suprafața sistemului. Așa cum se știe, fluxul caloric este:

$$Q_x = K\frac{\Delta T}{\Delta x},$$

în care Q_x = fluxul caloric pe direcția x, exprimat în cal/cm^2·s;
K = conductivitatea termică (cal/cm.s. grad);
$\Delta T/\Delta x$ = gradientul termic pe direcția x perpendiculară pe suprafața sistemului.

Coeficienții de conductivitate termică ai mineralelor și rocilor sînt în general mici (pentru majoritatea rocilor, $K = 3 - 8 \cdot 10^{-3}$ cal/cm. s. grad), ceea ce face ca transferul de căldură în sistemele minerale să fie lent. De aceea, este de așteptat ca transformările însoțite de efecte calorice mari și care au loc în apropierea condițiilor de echilibru să fie cinetic controlate de viteză transferului de căldură. Însă, la transformările care implică faze cu grad de instabilitate avansat — mult depărtate de temperatura de echilibru — cel puțin în prima etapă a procesului, controlul cinetic al efectului caloric dispare, viteza transformării fiind condiționată de ceilalți factori.

5. Influența temperaturii asupra vitezei de transformare

Pe cale experimentală, s-a precizat că între temperatură și viteza proceselor chimice (care presupun existența unei mișcări a ionilor, atomilor sau moleculelor) este o corelație directă. Același lucru este valabil și pentru transformările de fază. De exemplu, la temperatura camerei, tranziția aragonitului metastabil în calcit se face așa de lent, încît ar trebui circa 10^{37} ani pentru o tranziție totală. Aceeași transformare, la 250°C, se realizează în circa 20 000 ani, iar la 450°C, transformarea se face în cîteva minute (Davis și Adams, 1967). Se observă, deci, o creștere exponențială a vitezelor de transformare cu temperatura (o diferență de cîteva grade este suficientă pentru a schimba ordinul vitezelor de zeci și sute de ori.)
Acest fapt explică suficient de bine așa „asimetrie cinetică" a transformărilor de fază în condiții izobare. De pildă, la temperatura de echilibru, teoretic, transformările de fază se pot desfășura în două sensuri contrare: a) în sens direct, de la starea de joasă temperatură spre starea de înaltă temperatură; b) în sens invers. Practic, însă, pentru desfășurarea reală a sensului direct este necesară o „supraîncălzire", adică o creștere a temperaturii sistemului față de temperatura de echilibru. Tot astfel, pentru desfășurarea reală a transformării în sens invers, este necesară o „subrăcire". La același grad de „supraîncălzire" și „subrăcire" (să zicem, supraîncălzire cu 10°C și subrăcire tot cu 10°C), procesul se desfășoară cu viteze diferite, în cele două sensuri: vaporizarea (sensul direct) se face mai rapid decît condensarea (sensul invers), topirea (sensul direct) este mai rapidă decît cristalizarea (sensul invers), reacțiile minerale de deshidratare, datorită creșterii temperaturii, sînt mai rapide decît reacțiile inverse de hidratare etc. În virtutea acestei asimetrii, fazele de joasă temperatură rareori supraviețuiesc ca faze metastabile în domeniul termic al fazelor de înaltă temperatură. În schimb, situațiile inverse sînt foarte frecvente, mai ales în lumea minerală a silicaților. Sticlele vulcanice nu sînt altceva decît stări metastabile ale topiturilor de silicați, conservate metastabil în do-

meniul termic subsolidus; toate rocile metamorfice şi magmatice existente la suprafaţa crustei sînt, de asemenea, asociaţii ale fazelor de temperaturi înalte, care supravieţuiesc metastabil la temperaturi scăzute.

Relaţia dintre temperatură şi viteza transformărilor de fază este redată de mai multe ecuaţii empirice, însă una dintre cele mai universale, care se pretează la numeroase speculaţii teoretice, este următoarea:

$$K_t = \frac{k}{h} \cdot T \cdot e^{-\Delta G^*/RT}$$

Mărimile care apar în această ecuaţie sînt:

K_t = viteza procesului de transformare a fazelor;
k = constanta lui Boltzmann;
h = constanta lui Plank;
ΔG^* = energia liberă de activare (sau „de barieră");
T = temperatura absolută.

Dintre acestea, mărimea ΔG^* necesită o explicaţie suplimentară: Potrivit teoriei cineticii chimice, tranziţia de la starea metastabilă la starea stabilă este mediată de o „stare activată":

$$\underset{\text{stare metastabilă}}{\text{A}} \rightarrow \underset{\text{stare activată}}{\text{M}} \rightarrow \underset{\text{stare stabilă}}{\text{B}}.$$

Energia liberă a stării activate, G^*, este mai mare decît energia liberă a stării metastabile, G_A. În figura 63 este redat raportul dintre G^*, G_A şi G_B, de unde rezultă că procesul transformării de fază debutează cu o creştere a energiei libere, necesară pentru a se ajunge la starea activată şi numai după aceea are loc micşorarea energiei libere. Creşterea energiei libere a sistemului, în prima parte a procesului, egală cu diferenţa $G^* - G_A$, constituie energia liberă de activare, ΔG^*. Este limpede că, dată fiind valoarea pozitivă a lui ΔG^*, realizarea stării activate nu se poate desfăşura de la sine. Sistemul poate realiza starea activată numai cu concursul mediului înconjurător, care trebuie să-i furnizeze energia liberă de activare, cel puţin în prima etapă a desfăşurării sale. De aceea, starea activată joacă rolul unei „bariere energetice" (care stă în calea desfăşurării transformărilor de fază). Nu totdeauna mediul înconjurător poate furniza energia necesară atingerii stării activate şi de aceea stările metastabile se pot conserva un timp îndelungat. Însă, din moment ce se atinge starea activată — prin impuls energetic din afară — sistemul evoluează de la sine spre starea stabilă, cu energie liberă minimă. Micşorarea propriu-zisă de energie liberă a sistemului, în decursul procesului, este:

$$\Delta G = G_B - G_A.$$

Comparativ cu ΔG^* care este mai mult sau mai puțin constant — mărimea ΔG, la transformările de fază, depinde, evident, de gradul de abatere al fazei metastabile A de la condiția de echilibru : în apropierea condițiilor de echilibru, ΔG este mic (sau zero la echilibru) dar crește sistematic pe măsura abaterii de la condiția de echilibru. De aceea, în funcție de condiția în care se găsește faza metastabilă, poate să fie orice raport de mărime între ΔG și ΔG^* — așa cum este ilustrat în figura 64.

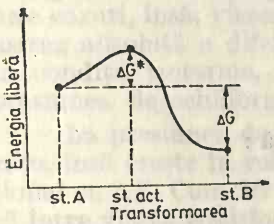


Fig. 63. — Raporturile de mărime între energia liberă a stărilor : metastabile (A), activitate și stabile (B).

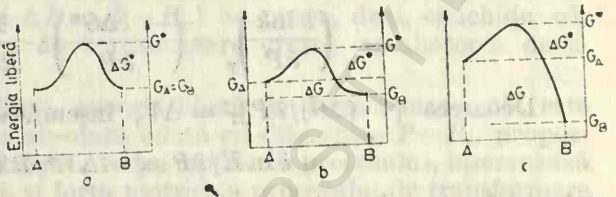


Fig. 64. — Raporturile de mărime dintre ΔG și ΔG^*, funcție de abaterea de la starea de echilibru : *a*, la condiția de echilibru ; *b*, lîngă condiția de echilibru ; *c*, la condiția mult depărtată de echilibru.

Este logic să se presupună că, sub aspect cinetic, sistemele transformante care se caracterizează prin $[\Delta G^*] > [\Delta G]$ se comportă diferit față de cele care au $[\Delta G^*] < [\Delta G]$. La primele, viteza transformării trebuie să fie condiționată exclusiv de proprietățile mediului ambiant și în primul rînd de capacitatea mediului de a furniza energia liberă de activare. În schimb, pentru cazurile cînd $[\Delta G^*] < [\Delta G]$, contribuția mediului apare doar în prima etapă a transformării, cînd se inițiază starea activată. Ulterior, prin desfășurarea spontană a procesului, se eliberează suficientă energie liberă pentru menținerea stării activate, pînă la definitivarea transformării. În acest ultim caz, dacă viteza procesului depinde exclusiv de viteza realizării stării activate, transformarea se poate desfășura cu viteze extrem de mari. Transformările bruște ale fazelor metastabile, cu energii mari de barieră, situate în condiții mult depărtate de echilibru, nu sînt excluse în natură, deși dovezile experimentale ale existenței lor sînt deocamdată discutabile.

Din ecuația cineticii, prezentată mai sus, rezultă că, pentru o anumită valoare ΔG^*, viteza transformării crește exponențial cu temperatura absolută, fapt care intră în acord cu experiența. Dar tot de aici rezultă încă un fapt, important pentru sistemele minerale. Date fiind vitezele relativ mari, la temperaturi înalte, conservarea fazelor metastabile în condiții mult depărtate de echilibru este puțin probabilă. Transformarea începe imediat ce fazele depășesc condiția de echilibru, chiar dacă $\Delta G^* > \Delta G$. În contrast, la temperaturi mici, sînt posibile abateri considerabile ale fazelor față de condiția de echilibru și în special față de presiunea de echilibru. De aceea, la temperaturi mici, transformările de fază sînt sau deosebit de lente (ceea ce derivă din însăși condiția termică), sau deosebit de rapide (ceea ce derivă din posibilitatea realizării stărilor metastabile, cu o deosebită forță motrice a transformării). Transformările lente constituie desigur regula, pe cînd transformările bruște sînt probabil cazuri de excepție.

6. Influența presiunii

Retranscriind ecuația cinetică sub formă logaritmică, se obține:

$$\ln K = -\Delta G^*/RT \ln \frac{kT}{h}.$$

În acest caz, variația logaritmului vitezei procesului de transformare cu presiunea, la temperatură constantă este:

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{-\partial \Delta G^*}{\partial P}\right) \cdot \frac{1}{RT}.$$

Deoarece $[\partial (\Delta G)/\partial P]_T = \Delta V$, însemnează că:

$$\partial \ln K/\partial P = -\Delta V^*/RT,$$

unde ΔV^* este volumul de activare, egal cu diferența dintre volumul stării activate și volumul stării inițiale (vezi fig. 65). De aici rezultă că dacă starea activată are volum mai mic decît starea inițială (adică $\Delta V^* < 0$), viteza de transformare crește exponențial cu presiunea. Invers, dacă starea activată are volum mai mare decît starea inițială ($\Delta V^* > 0$), viteza de

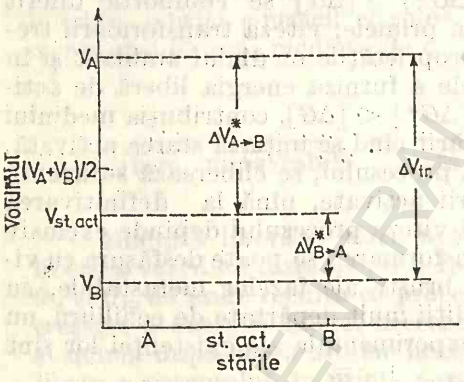


Fig. 65. — Volumul stării activate, comparativ cu volumul fazelor transformante: V_A, volumul de joasă presiune; V_B, volumul fazei de înaltă presiune; $V_{st.act.}$, volumul stării activate.

ransformare scade. Este de presupus că semnul lui ΔV^* coincide, de obicei, cu semnul volumului de transformare ΔV. De aceea, cînd se trece izoterm de la starea A, de joasă presiune, cu volumul V_A, la starea B, de înaltă presiune, cu volumul $V_B < V_A$, volumul de activare ΔV^* este negativ. [Bineînțeles, ca transformarea să fie posibilă, este necesar ca procesul să se desfășoare în cîmpul de stabilitate a lui B și în acest caz starea A este metastabilă, adică procesul se desfășoară după schema:

$$A_{metastabil} \rightarrow B_{stabil}.]$$

Invers, cînd transformarea ireversibilă se face de la starea B spre starea A, respectiv cînd:

$$B_{metastabil} \rightarrow A_{stabil},$$

volumul de transformare ΔV și volumul de activare ΔV^* sînt pozitive. La presiunea de echilibru, P_e, viteza de transformare este zero. În consecință, cînd se vorbește de efectul presiunii asupra vitezei de transformare, trebuie să se aibă în vedere nu atît presiunea absolută, cît presiunea relativă, raportată la P_e. Astfel, la transformările $A \rightarrow B$, însoțite de ΔV și ΔV^* negative, viteza procesului crește pe măsură ce crește presiunea, în raport cu P_e (adică crește cu diferența $\Delta P = P - P_e$). Invers, la transformările de tip $B \rightarrow A$, caracterizate prin ΔV și ΔV^* pozitive, viteza procesului crește pe măsura micșorării presiunii față de P_e. (În ambele cazuri, însă, viteza procesului de transformare izotermă crește cu valoarea absolută a diferenței $\Delta P = P - P_e$.) Se poate, deci, conchide că, în condiții izoterme, viteza de transformare crește cu abaterea de la presiunea de echilibru.

La presiunea de echilibru, energia liberă de transformare, ΔG, este zero, însă crește în valoarea absolută odată cu diferența $P - P_e$, proporțional cu ΔV. Cum ΔG este măsura forței motrice a procesului, însemnează că între viteza transformării și forța motrice a procesului de transformare este o corelație directă. Plecîndu-se de la această constatare, se poate face afirmația generală, că viteza transformării este influențată de oricare dintre factorii care contribuie la mărirea forței motrice. În condiții izobare, forța motrice crește cu abaterea de la temperatura de echilibru, respectiv cu diferența $\Delta T = T - T_e$. Deci, viteza transformării stării metastabile în stare stabilă crește proporțional nu numai cu abaterea de la presiunea de echilibru P_e, dar și cu abaterea de la temperatura T_e. Acceptîndu-se cazul restrictiv, cînd singurii factori care influențează viteza de transformare sînt temperatura și presiunea, se poate trage următoarea concluzie:

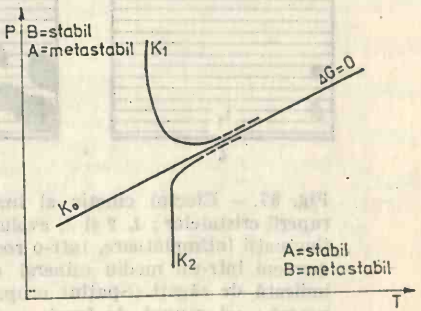


Fig. 66. — Poziția probabilă a liniilor „izocinetice" în diagrama $T-P$ de echilibru a fazelor A și B (deduse, teoretic, din ipoteza că viteza transformărilor de fază este proporțională cu forța motrice a transformării): K_0, linia de echilibru, care coincide cu viteza zero; K_1, linia care desemnează condițiile $T-P$ la care transformarea $A \rightarrow B$ se face cu aceeași viteză: K_2, linia izocinetică a transformării $B \rightarrow A$.

— Pe diagrama de echilibru $T-P$ un anumit punct, caracterizat prin anumite valori de temperatură și presiune, desemnează o anumită viteză a transformării, iar linia care unește toate punctele cu aceeași viteză este, de fapt, o linie „izocinetică". Din considerentele teoretice discutate mai sus, se poate prevedea că liniile izocinetice nu sînt paralele nici cu izotermele și nici cu izobarele. Poziția probabilă a acestor curbe, în diagrama $T-P$, este arătată, pentru cazul general al transformării $A \rightarrow B$ și $B \rightarrow A$, în figura 66.

7. Alţi factori cinetici

Viteza de formare a neofazelor în sistemele minerale mai poate fi influenţată şi de alţi factori. Indirect, din observaţii asupra rocilor, sau direct, din date experimentale, rezultă că apa prezentă în sistemele minerale ca fază independentă are un rol catalitic deosebit. [Sinteza experimentală a forsteritului (Mg_2SiO_4) din oxizii SiO_2 şi MgO este incomparabil mai rapidă în prezenţa apei decît în lipsa ei.] În primul rînd, efectul catalitic derivă din faptul că apa contribuie la extragerea particulelor din fazele iniţiale, ca urmare a capacităţii sale de dizolvare (vezi cap. III). În al doilea rînd, apa — indiferent că se găseşte ca fază liberă în spaţiile intergranulare sau ca peliculă de adsorbţie la suprafaţa fazelor solide — joacă rolul unui excelent „conductor" al particulelor reactante; prin acest „conductor", viteza difuziei este de mii şi milioane de ori mai rapidă decît difuzia în stare „uscată". (Din aceste motive, se poate considera că reacţiile minerale care presupun eliberarea apei (reacţiile de deschidratare) trebuie să fie relativ rapide.]

Pentru fazele solide, un rol catalitic important îl joacă şi procesele mecanice de rupere şi mărunţire a cristalelor. Fragmentarea granulelor care aparţin paleofazelor conduce la creşterea suprafeţelor molare ale acestora. Consecinţa este nu numai o mărire a suprafeţei generale de

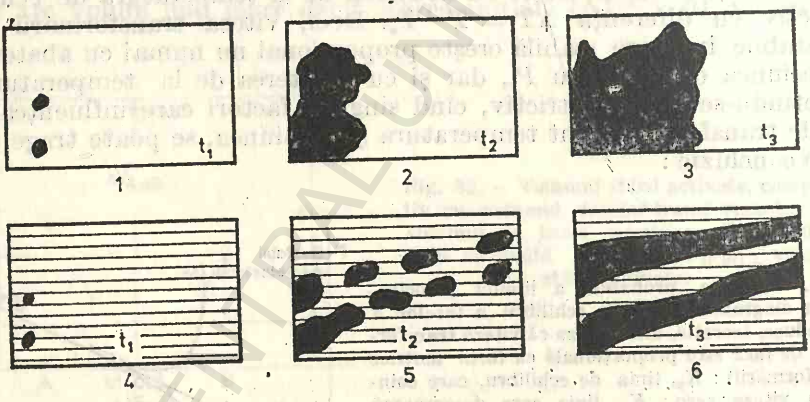


Fig. 67. — Efectul cinetic al înmulţirii germenilor cristalini, ca urmare a ruperii cristalelor: *1*, *2* şi *3*, evoluţia a doi germeni independenţi, apăruţi prin fluctuaţii întîmplătoare, într-o rocă nedeformată; *4*, *5* şi *6*, evoluţia aceloraşi germeni într-un mediu mineral care a suferit o alunecare afină în direcţia indicată de săgeţi (Spaţiul ocupat de fazele noi este indicat prin culoarea neagră; cel ocupat de fazele vechi — prin culoarea albă. Liniile orizontale arată direcţia planelor de alunecare, iar prin simbolurile t_1, t_2, t_3 sînt desemnate etapele de evoluţie ale sistemului mineral.)

reacţie, dar şi o creştere a gradului de instabilitate a paleofazelor, prin creşterea energiei superficiale. Însă, efectul catalitic al ruperilor de cristale este mult mai accentuat pentru neofazele stabile. S-a arătat deja că germinarea neofazelor, mai ales a mineralelor cu chimism complex, este un proces anevoios. Apariţia unui nucleu cristalin, într-un anumit loc din spaţiul mineral, este cu atît mai dificilă cu cît abaterea de la condiţia de

echilibru este mai mică și cu cît tensiunea superficială a nucleului este mai mare — situație care evident frînează viteza transformării minerale. Însă, prin fragmentarea mecanică a cristalului nou format, se realizează de fapt o înmulțire a nucleilor cristalini și o creștere generală a vitezei de transformare, pentru că fiecare fragment îndeplinește rolul unui nou centru de creștere. La rocile metamorfice, supuse unei deformări plastice și rupturale, cu plane de alunecare dese, fragmentele neocristalelor se înșiră pe planul de alunecare, în lungul direcției de mișcare. Se ajunge astfel la formarea unor „șiraguri", „benzi" și chiar „strate" ale mineralelor de neoformație, ceea ce poate duce, în ultima instanță, la schimbarea radicală a configu-
structurale a rocii (fig. 67). Multe structuri rubanate, care se întîlnesc în rocile metamorfice deformate, își au originea în acest mecanism cinetic de proliferare a nucleilor, prin spargere și alunecare.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY

BIBLIOGRAFIE

ALLEN J. C., BOETTCHER A. L., MARLAND H. (1975), *Amphiboles in andesite and basalt : I. Stability as a function of* $P-T-fo_2$, Amer. Min., **60**, 1 069 — 1 085.

BARNES H. L. (1967), *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, New York / Chicago /San Francisco / Atlanta / Dallas / Montreal / London.

BETHKE P. M., BARTON P. B. Jr. (1971), *Distribution of minor elements between coexisting sulphide minerals*, Ec. Geol., **66**, 140 — 163.

BIRCH F. (1955), *Physics of the Crust*, Geol. Soc. Amer. Spec. Paper, **62** (101 — 118).

BOWEN N. L. (1928), *The evolution of the igneous rocks*, Princeton Univ. Press.

BOYD F. R., ENGLAND J. L. (1960), *Apparatus for phase equilibrium measurements at pressures up to 50 kilobars and temperatures up to 1750°C*, J. Geophys. Res., **65**, 741 — 748.

BOYD F. R., MC. GREGOR (1966), *The ultramaphic rockes* (Sp. paper, in *Petrology of the Upper Mantle*).

BRACE W. F., WALSH J. B. (1962), *Some direct measurements of the surface energy of quartz and orthoclase*, Amer. Min., **47**, 1 111 — 1 122.

BRIDGMAN P. W. (1931), *The physics of high pressure*, Bell and Sons, London.

BROECKER W. S., OVSERSBY M. V. (1971), *Chemical equilibria in the Earth*, McGraw-Hill book Company, New York—St. Louis—San Francisco — Düsseldorf—London—Mexico—Panama — Sydney — Toronto.

CHERNOSKY J. V. Jr. (1978), *The stability of clinochlore + quartz at low pressure*, Amer. Min , **63**, 73 — 82.

DAVIS B. L., ADAMS L. H. (1965), J. Geophys. Res., **70**, 133.

FYFE W. S., TURNER J. F., VERHOOGEN J. (1962), *Metamorficeskie reakţii i metamorficeskie faţii*, Izd. Inostr. Lit. Moskva.

GLIHOIDOV G. G., IVANOV J. P., SUMULOVICI K. J. (1976), *Stablinosti analţima i aktivnosti* H_2O *v sisteme* $NaAlSi_2O_6-H_2O-CO_2$, Izv. Ak. N. S.S.S.R. **8**.

GREEN D. H. (1967), *Effects of high pressure on basaltic rock*, in : Basaltes : *The Poldervaart treatiss on rock of basaltic composition*, New York.

GREEN D. H. (1967), *An experimental investigation of sub-solidus assemblages formed at high pressure in high-alumina basalt*, Contr. Mineral. Petrol, 16 — 114.

GREEN D. H., RINGWOOD A. E. (1968), *Petrology of the upper mantle*, Izd. Mir., Moskva.

GUTSHALL L., BRYANT P. J., COLE G. M. (1970), *Cleavage surface energy of phlogopite mica*, Amer. Min., **55**, 7 — 8, 1 432 — 1 434.

HUANG W. N., KIANG W. C. (1973), *Gibbs free energies of formation calculated from dissolution data using specific mineral analyses. II. Plagioclase feldspars*, Amer. Min., **58**, 1 016 — 1 022.

ITO K., KENNEDY G. C. (1967), *Melting and dad phase relations in a natural periodite to 40 kbars*, Amer. J. Sci., **265**, 519 — 538.

IVANOV I. P., POTEHIN V. I., DIMITRENKO L. T., BELOBORODOV S. M. (1973), *Izucenie T—P ravnovesia reakţii muskovit —kalievii polevoi spat + korund +* H_2O *pri* P_{H_2O} P *obşcii*, Gheohimia, **9**, 1 300 — 13 10.

JEFFREYS A. (1932), *The time of P, S, and s ks and the Yelocities of P and S*, Mon. Nat. Roy. Astron. Soc. Geophys., suppl. **4**, 498 — 533.

JEFFREYS H. (1959), *The Earth*, 4th ed. Cambridge.

JOHANNES W. (1969), *Experimental investigation of the reaction forsterite +* H_2O *= serpentinite + brucite*, Contr. Min. Petrol. **19**, 309 — 315.

JOSEPH V., CHERNOSKY Jr. (1974), *The upper stability of clinochlore at low pressure and the free energy of formation of Mg-Cordierite*, Amer. Min., **59**, 496 — 507.

KENNEDY G. C., ITOO K. (1967), *Melting and phase relations in a natural periodite to 40 kbars*, Amer. J. Sci., **265**, 519 — 538.
KITAHARA S. S., TAKENOUCHI S., KENNEDY G. C. (1966), *Phase relations in the system $MgO-SiO_2-H_2O$, at high temperatures and pressures*, Amer, J. Sci., **264**, 223 — 233.
MARAKUŞEV A. A. (1968), *Termodinamika metamorficeskoi ghidrataţii mineralov*, Izd. Nauka, Moskva.
MICHAEL E. FLEET (1975), *Thermodynamic properties of (Zn, Fe)S solid solutions at 850°C*, Amer. Min., **60**, *5, 6*, 466 — 470.
MING L. C., BASSETT W. A. (1975), *The postspinel phases in the Mg_2SiO_4 — Fe_2SiO_4 system*, Science, **187**, 66 — 68.
MIYASHIRO A. (1960), *Thermodynamics of rock-forming minerals with silica*, Jap. J. Geol. Geogr., **XXXI**, *2 — 4*, 113 — 120 şi 241 — 252.
NRIAGU, JEROME O. (1975), *Thermochemical Approximations for clay minerals*, Amer. Min., **60**, 834 — 839.
RAMBERG H. (1955), *Thermodynamics and kinetics of petrogenesis*, Geol. Soc. Am. Spec. Paper., **62**, 431 — 448.
RITTMAN A. (1967), *Vulcanii şi activitatea lor*, Edit. tehnică, Bucureşti.
RINGWOOD A. E., GREEN D. H. (1964), *Experimental investigations bearing on the nature of the Mohorovicic Discontinuity*, Natural, **201**, 566 — 567
ROBERT V. CHARLES (1974), *The physical properties of the Mg — Fe richterites*, Amer. Min., **59**, 518 — 524.
ROBIE, R. A., WALDBAUM D. R. (1968), *Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298 15° K (26, 0°C) and one atmosphere (1,013 bars) pressure and at higher temperatures*, Geol. Survey Bull. 1259, United St. Govern Printing Office, Washington.
SAXENA S. K. (1973), *Thermodynamics of rock—forming crystalline solutions*, Springer—Verlag, Berlin—Heidelberg—New York.
SOBOLEV şi colab. (1977), *Faciesurile metamorfismului*, Edit. tehnică, Bucureşti.
TAKENONCHI S., KENNEDY G. G. (1964), *The binary system H_2O — CO_2 at high temperature and pressures*, Amer. J. Sci., **262**, *9*.
THOMPSON J. JR. (1958), *The thermodynamic basis for the mineral facies concept*, Amer. J. Sci., **253**, 2 february.
WYLLIE J. PETER (1971), *The Dynamic Earth*, Textbook in *Geosciences*, John Wiley and Sons Inc., New York, London, Sydney, Toronto.
YODER H. S. JR. (1955), *Role of water in metamorphism*, Geol. Soc. Amer. Spec. Paper, **62**, 505 — 524.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

MARIN ȘECLĂMAN

Introducere în termodinamica sistemelor și proceselor minerale

(Introduction to the thermodynamics of mineral systems and processes.

Editura Academiei Republicii Socialiste România, București, 1981, 150 p.

CONTENTS

I. INTRODUCTION

1. Definitions of the systems, parameters and processes 13
2. Definitions of thermodynamic principles 14
3. Definitions of mineral systems and mineral processes 18
4. Thermodynamic methods for the study of mineral systems and processes 19
5. Moderation theory 22

II. THE MAIN THERMODYNAMIC PROPERTIES OF MINERALS

1. Volume 23
2. Heat capacity 27
3. Enthalpy 30
4. Entropy 34
5. Free energy 42

III. THERMODYNAMIC PROPERTIES OF MINERAL SOLUTIONS

1. General characteristics of mineral solutions 50
2. Partially molar magnitudes 52
3. Ideal and real mineral solutions 53
4. Entropy of mineral solutions 54
5. Chemical potential 55
6. Tα P variation of chemical potential 57
7. Components activity 58
8. Free energy of mineral solutions 60
9. Motive power of mixtures. Equilibrium condition in solution 62
10. Equilibrium distribution of components in coexisting mineral phases . . . 64
11. Equilibrium distribution of components as geothermometer 67
12. Mineral substances solubility as a function of temperature 68
13. Pressure effect on minerals miscibilities 70
14. Stress effect on solids solubility in fluids 71
15. Solid-fluid interface effect on solubility of minerals 72
16. Some aspects of gas solubility in water 73
17. Solid minerals solubility in water 74

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

IV. FREE ENERGY GRADIENT IN GEOLOGICAL SYSTEMS

1. Definitions of energy gradient 75
2. Energy gradient and mechanism of spontaneous movement 76
3. Relation between concentration gradients and chemical potential gradients 78
4. Horizontal gradients and mechanical potential. Geological application . . 79
5. Geological factors of vertical gradient 81
6. Vertical energy gradient 84
7. Gravitational equilibrium in geological systems 87
8. Gravitational equilibrium in mineral solution 89

V. PHASE EQUILIBRIUM IN HETEROGENEOUS MINERAL SYSTEMS

1. Definition of phase equilibrium 91
2. Rule of phases 92
3. Rule of mineralogical phases 94
4. The Clapeyron equation 95
5. Thermo-pressure phases equilibrium diagram 97
6. Determination of phases equilibrium temperature by means of thermodynamic methods 98
7. Equilibrium pressure determination 101
8. Relation between phases equilibrium temperature and concentration 102
9. Depth equilibrium of mineral phases in geological space 104

VI. SOME MINERAL PROCESSES EXAMINED BY THEMODYNAMIC METHODS

1. Vaporization 107
2. Solid-liquid transformation 111
3. Hydration and dehydration reactions 112
4. Minerals and rocks melting 119
5. Caloric effect of mineral transformation 127

VII. ELEMENTS OF KINETIC PHASES TRANSFORMATION IN MINERAL SYSTEMS

1. General considerations 132
2. Velocity of diffusion 133
3. Velocity of phases germination 135
4. Kinetic effect of heat of transformation 138
5. Influence of temperatures on the velocity of transformation 139
6. Influence of pressure 142
7. Other kinetic factors 144

Bibliotecă
Casa vechi
Pretul
8,75

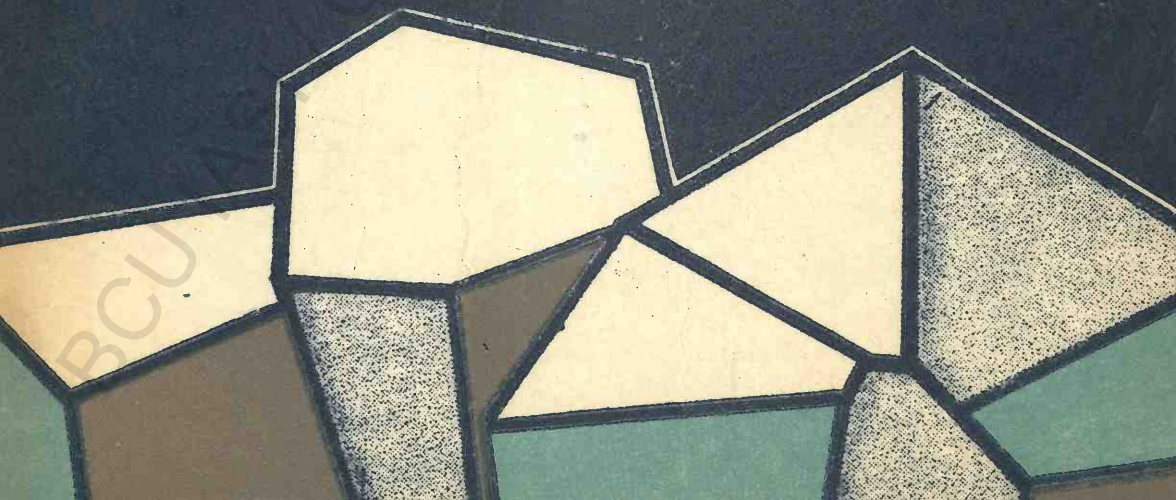
Redactor: SILVIA DINESCU
Tehnoredactor: ELENA MATEESCU
Coperța de: TEODORA DOXAN

Bun de tipar 3.VIII.1981. Format 16/70×100.
Coli de tipar 9,50. C.Z. pentru biblioteci mari: {536.7:549 / 549:536.7}
C.Z. pentru biblioteci mici: 549.

C. 26 — I. P. „INFORMAȚIA"
Str. Brezoianu Nr. 23—25,
București

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Lei 8,75

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA